

Metallorganische Derivate von Trialkylphosphinimininen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg / Lahn

Vorgelegt von

Gerhard Jonas
aus Flensburg

Marburg / Lahn 1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554417_0046

Metallorganische Derivate von Trialkylphosphinimininen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von

Gerhard Jonas
aus Flensburg

Marburg/Lahn 1967

Metallorganische Derivate von
Trialkylphosphinminen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erhaltung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen

Tag der mündlichen Prüfung am 1. November 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schmidbaur

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Marburg/Lahn 1967

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Februar 1966 bis Mai 1967
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Hubert Schmidbaur,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit
entstand, bin ich für lehrreiche Diskussionen
und wertvolle Ratschläge zu großem Dank
verpflichtet.

Dem Direktor des Instituts,

Herrn Professor Dr. Max Schmidt,

danke ich herzlich für die großzügig zur
Verfügung gestellten Institutsmittel.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Aufgabenstellung	1
B Bisheriger Kenntnisstand	3
I. Triorganophosphinimine	4
1. Darstellungsweisen	4
2. Eigenschaften	8
II. N-organometall-substituierte	
Triorganophosphinimine	10
1. Darstellungsweisen	10
a) Organometallazide und Phosphine	10
b) Reaktion von Lithium-triorgano- phosphinimiden mit Trimethylchlor- silan, -german und -stannan	12
c) Reaktion von Triorganophosphin- dibromiden mit Hexamethyldisilazan	13
d) Reaktion von N-Organo-triorgano- phosphinimininen mit Trimethylbrom- silan	13
e) Spaltung von N-Trimethylsilyl- trimethylphosphinimid mit Aluminiumtribromid	14
f) Reaktion von Triphenylphosphin- imin mit Borverbindungen	15
g) Metallierung von Triphenylphos- phinimin mit Metallalkylen	16
2. Eigenschaften der organometall- substituierten Phosphinimine	16
3. Bis-triorganophosphin(-arsin)- nitrid-halogenide	19

C	Neue Ergebnisse	23
I.	N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide	23
1.	Deprotonierung und Metallierung von Trimethylphosphinimonium-azid	24
a)	Trimethylphosphinimonium-azid	24
b)	Lithium-trimethylphosphinimid	24
c)	Umsetzung mit Trimethylchlorsilan	25
2.	Untersuchungen an N-Trimethylmetall-trimethylphosphinimiden	26
a)	Darstellung	26
b)	Physikalische und chemische Eigenschaften	27
c)	Infrarotspektren	29
d)	Protonenresonanzspektren	32
e)	Isosteriebeziehungen	36
II.	Alkylmetall(III)-komplexe von Trialkylphosphiniminen	39
a)	Darstellung	40
b)	Physikalische und chemische Eigenschaften	41
c)	Infrarotspektren	43
d)	Protonenresonanzspektren	47
e)	Isosteriebeziehungen	50
III.	N-Dialkylmetall(III)-trialkylphosphinimide	52
a)	Darstellung	52
b)	Physikalische und chemische Eigenschaften	53
c)	Infrarotspektren	54
d)	Protonenresonanzspektren	57
e)	Isosteriebeziehungen	58

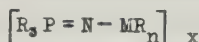
IV. Trimethylphosphinimin	61
1. Darstellung	61
a) Versuch zur Methanolyse von N-Trimethylstannyl-trimethyl= phosphinimid	62
b) Versuch zur Thiolyse von N-Trimethylstannyl-trimethyl= phosphinimid mit Methylmercaptan	62
c) Umsetzung von Trimethylphosphin= imonium-azid mit Natrium in flüssigem Ammoniak	63
2. Physikalische und chemische Eigenschaften	64
3. Infrarotspektrum	66
4. Protonenresonanzspektrum	67
V. N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide	68
1. Darstellung	69
2. Physikalische und chemische Eigenschaften	70
3. Infrarotspektren	72
4. Protonenresonanzspektren	75
5. Isosteriebeziehungen	78
VI. N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkyl= phosphinimide	79
1. Darstellung	79
2. Physikalische und chemische Eigenschaften	80
3. Infrarotspektren	82
4. Protonenresonanzspektren	85
5. Isosteriebeziehungen	87
VII. Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodide	88
1. Darstellung	

2. Physikalische und chemische Eigenschaften	89
3. Infrarotspektren	91
4. Protonenresonanzspektren	93
D Experimenteller Teil	96
I. Allgemeine Arbeitstechnik	96
II. Darstellung von Ausgangsverbindungen	97
1. Trimethylphosphin	97
2. Triäthylphosphin	98
3. Stickstoffwasserstoffsäure in ätherischer Lösung	99
4. Lithiummethyl	100
5. Dimethylzink und -cadmium	100
6. Trimethylaluminium-, -gallium- und -indiumätherate	100
7. Trimethylchlorsilan, -german und -stannan	102
8. Dimethylchlorphosphin und -arsin	103
9. Trimethylsilylazid	104
10. Triäthylsilanol	105
III. Darstellung von Zwischenprodukten	106
1. Triäthylphosphinimin	106
2. Trimethylphosphinimin	107
a) Trimethylphosphinimonium-azid	107
b) Trimethylphosphinimin	108
IV. Metall- und Organometall-trialkylphosphinimide	109
1. Lithium-triäthylphosphinimid	109
2. Lithium-trimethylphosphinimid	109
a) Trimethylphosphinimin und Lithiummethyl	109

b) Trimethylphosphinimonium-azid und Lithiummethyl	110
c) N-Trimethylstannyl-trimethyl= phosphinimid/und Lithiummethyl	111
3. N-Trimethylmetall(IV)-trimethyl= phosphinimide	112
4. N-Dialkylmetall(III)-trialkyl= phosphinimide	114
a) Reaktion von Trialkylphosphin= iminen mit Trialkylmetall(III)- verbindungen	114
b) Reaktion von N-Organozinn-und -arsen-trimethylphosphinimiden mit Trimethylaluminiumätherat	114
5. N-Methylmetall(II)-trialkylphosphin= imide	117
a) Reaktion von Trialkylphosphin= iminen und Triäthylsilanol mit Dimethylzink und -cadmium	117
b) Reaktion von N-Trimethylstannyl- trimethylphosphinimid mit Dimethylzink	117
6. N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkyl= phosphinimide	119
7. Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid- jodide	120
8. Trialkylmetall(III)-komplexe von Trialkylphosphinimininen	121
E Analysenmethoden	122
F Zusammenfassung	124
G Literaturverzeichnis	131

A A u f g a b e n s t e l l u n g

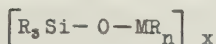
Metallorganische Verbindungen von Triorganophosphin=iminen sind erst in jüngster Zeit in beschränkter Anzahl synthetisiert worden. Sie alle zeichnen sich durch die charakteristische Struktureinheit



(M = Metall R = Alkyl, Aryl n = 1,2,3 x = 1,2,4)

aus, in der M ein im Prinzip beliebiges Metallatom symbolisiert. Hauptsächlich kommen bisher aber für M nur Elemente der III. oder IV. Hauptgruppe des PSE in Frage.

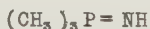
In Fortführung umfangreicher Arbeiten über isostere und isoelektronische Systeme, zu denen vor allem die große Stoffklasse der Heterosiloxane ¹⁾ zählt,



(M, R, n und x wie oben)

sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, eine größere Anzahl N-organometall-substituierter Triorganophosphinimine darzustellen. Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften und über das spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen sollten Aussagen über Struktur- und Bindungsverhältnisse in solchen Systemen ermöglichen, die in enger isoelektronischer Beziehung zu den Heterosiloxanen stehen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, das bisher in der Literatur nicht beschriebene Trimethylphosphinimin, das Grundglied der Reihe der am Stickstoffatom unsubstituierten Triorganophosphinimine, in reinem Zustand zu synthetisieren. Falls es gelingen sollte, diese Substanz in brauchbaren Mengen darzustellen, so war damit auch der Weg zu den einfachsten Organometallphosphinimiden geöffnet. Letztere ließen am ehesten auf einigermaßen übersichtliche spektroskopische Ergebnisse hoffen. Gleichzeitig konnte mit dieser Schlüsselverbindung die Lücke zwischen dem seit langem bekannten Trimethylphosphinoxid und dem erst kürzlich entdeckten Trimethylphosphinmethylen sowie dem Trimethylphosphinboran geschlossen werden.

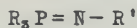


In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, in wie weit eine Lösung der gestellten Aufgaben möglich war.

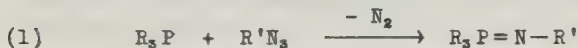
B

Bisheriger Kenntnisstand

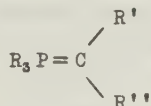
In der organischen Chemie sind die am Stickstoffatom mit organischen Resten substituierten Triorganophosphinimine



schon seit längerer Zeit bekannt. Die erste Synthesemöglichkeit geht auf Staudinger et al.²⁾ und auf das Jahr 1919 zurück. Die Autoren setzten tertiäre Phosphine mit Arylaziden um, wobei unter Stickstoffeleminierung N-Aryl-triorganophosphinimide entstanden.



Diese Stoffklasse war schon zu dieser Zeit von besonderem Interesse, da sie zu den kurz vorher ebenfalls von Staudinger entdeckten Triorganophosphinalkylenen in eindeutiger isoelektronischer Beziehung stand.



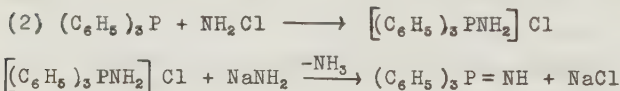
Es zeigte sich, daß die an der Stoffklasse der Phosphinalkylene sehr gut untersuchten Reaktionsprinzipien mit wenigen Ausnahmen auch auf die Chemie der Triorganophosphinimine übertragen werden konnten. Diese Tatsache ließ die Phosphinimine in der präparativen organischen Chemie zu wertvollen Substanzen werden, mit deren Hilfe bisher viele neue Synthesewege eröffnet worden sind.

Ein Ueberblick über das in etwa einem halben Jahrhundert zusammengetragene Material über N-organo-substituierte Phosphinimine findet sich in einer Monographie von A.W.Johnson ³⁾ sowie in Uebersichtsartikeln von L.Horner ⁴⁾ und R.A.Shaw et al. ⁵⁾, auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht.

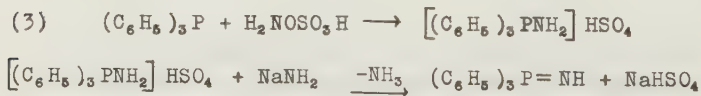
I. Triorganophosphinimine

1. Darstellungsweisen

Im Jahre 1959 berichteten R.Appel et al. ⁶⁾ erstmals über ein Triphenylphosphinimin, das sie aus der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Chloramin und anschließender Deprotonierung des gebildeten Imoniumsalzes mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erhielten.



In gleichem Sinne verlief die Reaktion bei der Einwirkung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf tertiäre Phosphine. ⁷⁾

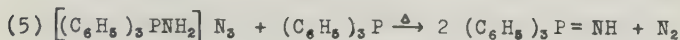


Auch hier erfolgt die Deprotonierung des Triphenylphosphinimonium-hydrogensulfats mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak. Zu vergleichbaren Ergebnissen gelangten bald darauf auch Sisler et al. ^{8,9)} bei der Umsetzung von Tribenzylphosphin mit Chloramin. Die anschließende Deprotonierung wurde hier jedoch mit Magnesiumhydrid bewerkstelligt. B.Grushkin ¹⁰⁾ schließlich stellte Triphenylphosphinimin dar, indem er zur

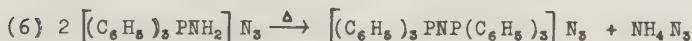
Deprotonierung des Triphenylphosphinimonium-chlorids als Base Tetramethylguanidin einsetzte. Die schon 1921 von Staudinger¹¹⁾ beobachtete Reaktion der Stickstoffwasserstoffsäure mit Triphenylphosphin gemäß:



nutzten Appel et al.¹²⁾ zu einer weiteren Darstellungsmethode für Triphenylphosphinimin aus. Die Autoren fanden, daß sich Triphenylphosphinimonium-azid bei erhöhter Temperatur erneut mit einer stöchiometrischen Menge Triphenylphosphin unter Stickstoffeliminierung zu Triphenylphosphinimin umsetzen läßt.

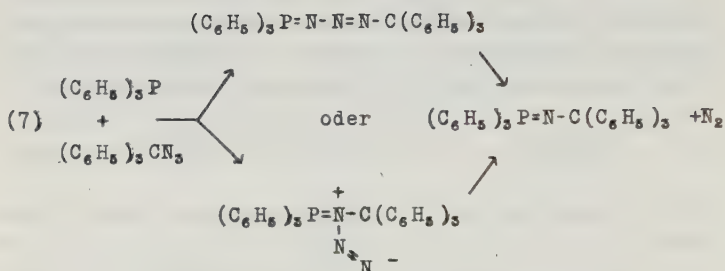


Die Stöchiometrie der Gleichung (5) ist nicht vollständig erfüllt, da in einer Nebenreaktion die Bildung von Bis-triphenylphosphin-nitrid-azid stattfindet,

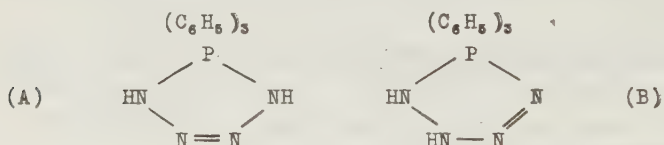


das formal aus einer Kondensation von zwei Phosphinimonium-kationen hervorgeht.

Bei der Untersuchung des Triphenylphosphinimonium-azids fiel schon Staudinger auf, daß mit Silbernitrat das enthaltene Azid nicht quantitativ gefällt werden konnte. Er vermutete, daß die Verbindung nicht völlig ionogen aufgebaut wäre, konnte jedoch keinen Beweis dafür erbringen. Leffler et al.¹³⁾ fanden bei der Reaktion zwischen Triphenylphosphin und Triphenylmethylazid ein stabiles Zwischenprodukt, das noch alle drei Stickstoffatome des Azids enthielt.



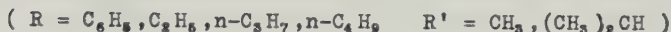
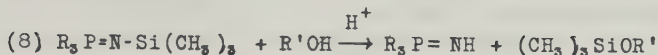
Daneben berichteten auch noch andere Autoren ¹⁴⁻¹⁷⁾ über derartige Umsetzungen und über entsprechende Zwischenprodukte. Auf Grund der in Gleichung (7) gefundenen Ergebnisse wurde von den erstgenannten Autoren das alte Problem der Nichtabspaltbarkeit der Azidgruppe im Triphenylphosphinimonium-azid durch die Annahme verschiedener Strukturen A und B mit rein kovalentem Molekülbau zu deuten versucht.



R.C.Cookson et al. ¹⁸⁾ konnten dann vor wenigen Jahren doch die salzartige Natur des Triphenylphosphinimonium-azids nachweisen.

Eine elegante Methode zur Darstellung einer Reihe von freien Triorganophosphiniminen, die in präparativ wenig aufwendiger Weise zum Ziel führt, wurde im Arbeitskreis von L.Birkofer ¹⁹⁾ entwickelt. An vielen Beispielen konnte gezeigt werden, daß die heterolytische Spaltung der Si-N-Bindung in N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden mit verschiedenen

aliphatischen Alkoholen direkt zu den gewünschten Verbindungen führt.



In den N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden ist aber nicht nur die Si-N-Bindung einer Solvolyse zugänglich, sondern in hohem Maße auch die P=N-Bindung. Als Folgeprodukte entstehen daher oft Triorgano-phosphinoxide und Ammoniak, deren Abtrennung große Schwierigkeiten bereitet. Das beruht zweifelsfrei auf der großen Ähnlichkeit der Eigenschaften der Phosphin-oxide und Phosphinimine, die in enger Isosteriebeziehung zueinander stehen.

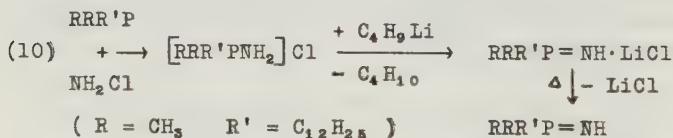
In einer früheren Arbeit ²⁰⁾ versuchten auch wir unter vielfacher Variation der Versuchsbedingungen, durch Alkoholyse von N-Trimethylsilyl-trimethylphos-phinimid ²¹⁾ das damals noch unbekannte Trimethyl-phosphinimin zu synthetisieren.



Ogleich unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde, fanden wir jedesmal stark phosphin-oxidhaltige Produkte, deren Stickstoffgehalt in einem Bereich von 30-70 % des stöchiometrisch errechneten Wertes schwankte. Neben den sublimierbaren Produkten $(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ lagen zudem noch salzartig aufgebaute Stoffe vor, deren Anteil sich proportio-nal zur Versuchsdauer stark erhöhte. Offenbar nimmt die Alkoholyse-reaktion, die bei allen anderen

N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden glatt und mit guten Ausbeuten verläuft, hier einen anderen, komplizierteren Verlauf.

In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit berichteten W.T.Rave und H.R.Hays ²²⁾ über die Aufklärung der äußerst komplexen Gleichgewichtsverhältnisse bei der Methanolyse von N-Trimethylsilyl-dimethyldodecylphosphinimid. Den Autoren gelang die Darstellung von Dimethyldodecylphosphinimin nur, indem sie Dimethyldodecylphosphin mit Chloramin umsetzten und das entstandene Dimethyldodecylphosphinimonium-chlorid anschließend mit Butyllithium deprotonierten.



Der Weg über die Entsilylierung war auch hier nicht gangbar. ²²⁾

2. Eigenschaften

Die wenigen nach den beschriebenen Verfahren erhaltenen Triorganophosphinimine sind bisher hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften noch kaum untersucht. Einige der wichtigsten Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

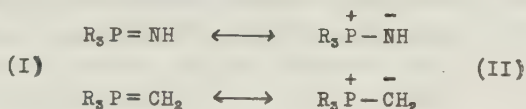
Tab. 1: Triorganophosphinimine . $\text{RR}'\text{R}''\text{PNH}$

Substituenten			Fp °C	Kp °C/mm	Lit.
R	R'	R''			
C_2H_5	R	R		94/11	19
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	R	R		129/11	19
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	R	R		104/0,1	19

Tab. 1: (Fortsetzung)

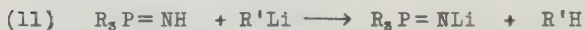
Substituenten			Fp °C	Kp °C/mm	Lit.
R	R'	R' /			
C ₆ H ₅	R	R	127-128		6,7,9,10, 12,19,23
(o)CH ₃ -C ₆ H ₄	R	R	118		23
(m)CH ₃ -C ₆ H ₄	R	R	117		23
(p)CH ₃ -C ₆ H ₄	R	R	135-137		23
C ₆ H ₅	R	C ₂ H ₅	74-75		23
C ₂ H ₅	R	C ₆ H ₅	25-26		23
C ₆ H ₅ -CH ₂	R	R			9
CH ₃	R	C ₁₂ H ₂₅			22

Die Verbindungen werden als farblose Flüssigkeiten bzw. als Festkörper beschrieben, die durch starke Hydrolyseempfindlichkeit ausgezeichnet sind. Spektroskopische Daten fehlen fast völlig. Die bemerkenswerte Stabilität, durch die die Phosphinimine zu bequem zu handhabenden Reagentien werden, ist vermutlich auf die Bedeutung einer energetisch vorteilhaften Ylen(I)-Ylid(II)-Mesomerie zurückzuführen, wie sie ähnlich von G.Wittig et al.²⁴⁾ auch für die Phosphenmethylene angenommen wird:



Wenn die Phosphinimine auch gegenüber protonenaktiven Stoffen überwiegend basische Eigenschaften zeigen, so ist doch der saure Charakter des Iminwasserstoffs nicht völlig verschwunden. Dies zeigt sich zum Beispiel daran, daß mit Acylchloriden leicht die entsprechenden Acylderivate hergestellt werden können¹²⁾, oder daß das saure Wasserstoffatom äußerst leicht mit lithiumorga-

nischen Verbindungen unter Bildung der entsprechenden Lithium-triorganophosphinimide ²⁰⁾ reagiert.



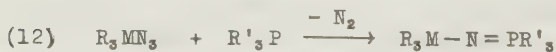
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob dieses Reaktionsprinzip auch auf andere Metallorganyle übertragbar ist.

II. N-organometall-substituierte Phosphinimine

1. Darstellungsweisen

a) Reaktion von Organometallaziden mit Phosphinen

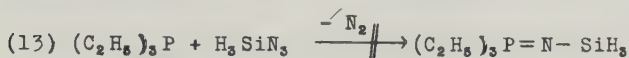
N-organometall-substituierte Triorganophosphinimine, in denen das Metall ein Element der 4. Hauptgruppe des PSE symbolisiert, sind erst in jüngster Zeit in größerer Anzahl dargestellt worden. Die einzelnen Autoren ^{19,21,22,25-28)} bedienten sich dabei ausnahmslos des schon von Staudinger ²⁾ gefundenen Reaktionsprinzips, nämlich der Umsetzung von Organometallaziden mit tertiären Phosphinen.



Der größte Teil dieser Arbeiten wurde im Zuge einer genaueren Untersuchung der charakteristischen Eigenschaften der Organometallazide durchgeführt. Aus diesem Grunde fanden die auf diesem Weg dargestellten Produkte meist wenig Interesse.

Steht bei einem der Reaktionspartner an der Stelle von organischen Resten nur Wasserstoff, so tritt

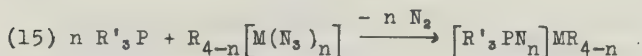
unter Normalbedingungen keine Reaktion ein, wie Ebsworth et al.²⁹⁾ bei der Reaktion von Triäthylphosphin mit Azidosilan feststellen konnten.



Wir selbst machten die Beobachtung, daß auch Phosphin nicht mit Trimethylsilylazid reagiert.



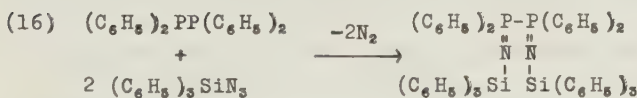
Die Reaktion nach Gleichung (12) ist auch auf Di- und Triazide übertragbar.



(M = Si, Ge, Sn R u. R' = Alkyl, Aryl, N(CH₃)₂ n = 2, 3)

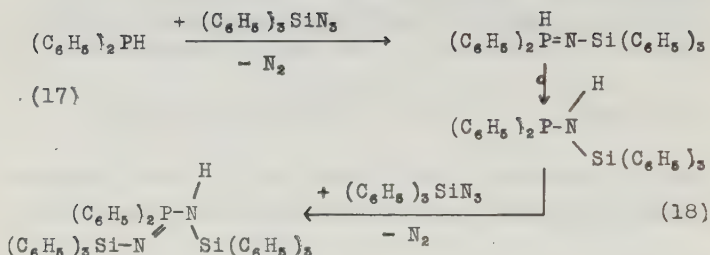
Die nach dieser Gleichung verlaufenden Reaktionen liefern die gewünschten Produkte in manchen Fällen nur dann, wenn die Komponenten drastisch erhitzt werden, was teilweise im Autoklaven geschehen muß.^{x)}

Nach dem gleichen Syntheseprinzip erhielten K.L. Paciorek et al.³²⁾ aus Triphenylsilylazid und Tetraphenylbiphosphin ein N,N'-Triphenylsilyltetraphenylbiphosphindiimid.



Bei der Umsetzung von Diphenylphosphin mit Triphenylsilylazid gelangten die Autoren jedoch zu anderen Ergebnissen.

x) 25, 26, 30, 31)



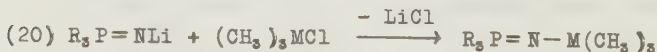
Ueber den Mechanismus und Zwischenstufen bei dieser Reaktion herrscht noch keine völlige Klarheit.

b) Reaktion von Lithium-triorganophosphinimiden mit Trimethylchlorsilan, -german und -stannan

Eine weitere Methode, um N-organometall-substituierte Phosphinimine darzustellen, wurde in unserem Arbeitskreis entwickelt.^{20,33)} Aus Triorganophosphiniminiden, die wir nach den üblichen Verfahren synthetisierten,^{12,19)} konnten mit Lithiummethyl unter Methanabspaltung die entsprechenden Lithium-triorganophosphinimide dargestellt werden.



Die so erhaltenen Produkte reagieren rasch und fast quantitativ mit Triorganometall(IV)-chloriden:

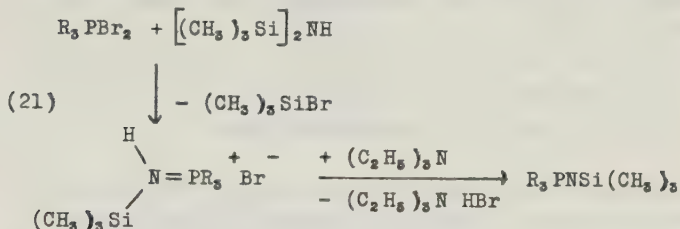


Dieses Verfahren ist jedoch keineswegs auf die Elemente der 4. Hauptgruppe des PSE beschränkt. Es kann immer dann erfolgreich angewendet werden, wenn zum

Beispiel die Darstellung von Organometallaziden Schwierigkeiten bereitet oder deren Handhabung zu gefährlich ist.

c) Reaktion von Triorganophosphindibromiden mit Hexamethyldisilazan

Nöth u. Mitarb.³⁴⁾ berichten in einer neueren Arbeit über die Synthese von N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden aus der Umsetzung von Triorganophosphindibromiden mit Hexamethyldisilazan und anschließender Deprotonierung mit Triäthylamin.

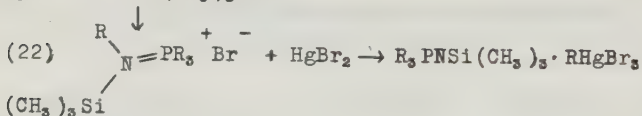


Dieser Reaktionstyp stellt ein wichtiges Syntheseprinzip für diese Verbindungen dar. Er ist darüber hinaus deshalb von großem Interesse, weil hierbei die sonst schwer zugänglichen Triorganometall-triorganophosphinimonium-halogenide als Zwischenprodukte auftreten. Die Kationen dieser Salze sind Isostere der Hexaorganodisilazane.

d) Reaktion von N-Organo-triorganophosphinimininen mit Trimethylbromsilan

Es ist bereits seit der Entdeckung der N-Organo-triorganophosphinimine²⁾ bekannt, daß sie mit Alkylhalogeniden leicht am Stickstoffatom zu quaternieren sind unter der Bildung von stabilen Phosphin-

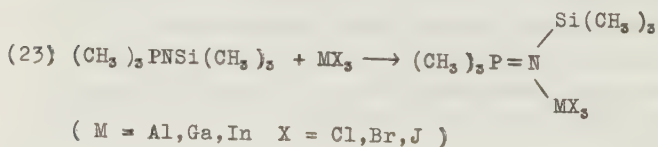
imonium-halogeniden. L.Maier³⁵⁾ konnte diese Eigenschaft auch für das Trimethylbromsilan bestätigt finden.



Eine glatte Abspaltung des Phenylrestes am Stickstoffatom gelang hier jedoch nicht. Die Umsetzung des Phosphininimonium-bromids mit Quecksilber(II)-bromid ergab nur den in Gleichung (22) formulierten Komplex.

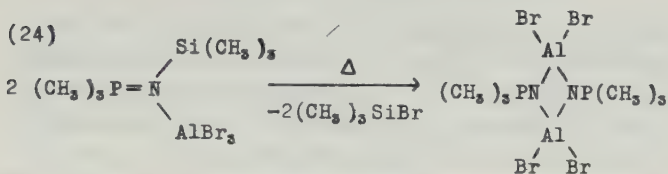
e) Spaltung von N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid mit Aluminiumtribromid

In unserem Arbeitskreis konnte gezeigt werden, daß N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid mit Metall-halogeniden der Elemente der 3. Hauptgruppe des PSE stabile (1:1)-Komplexe bildet, deren Grundgerüst mit dem des Trisilylamins isoelektronisch ist.³⁶⁾

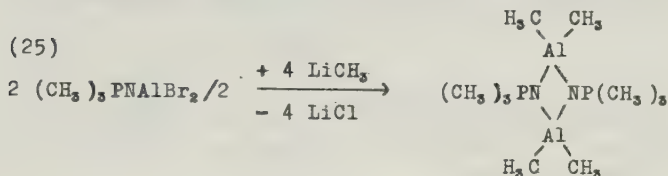


Aus früheren Arbeiten war bekannt³⁷⁾, daß Hexamethyldisiloxan von Aluminiumtrihalogeniden leicht zu dimeren Trimethylsiloxyaluminiumdihalogeniden gespalten wird. Die erwartete einheitliche Thermolyse bei den nach Gleichung (23) gebildeten Komplexen

gelang jedoch nur beim Komplex von N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid mit Aluminiumtribromid.



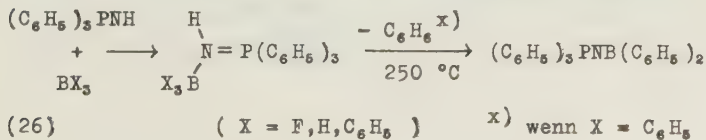
Die anschließende Alkylierung mit Lithiummethyl erbrachte das gewünschte dimere N-Dimethylaluminium-trimethylphosphinimid.



Zu den gleichen Produkten gelangt man auch auf einem anderen Syntheseweg, über den jedoch erst später berichtet werden wird.³¹⁾

f) Reaktion von Triphenylphosphinimin mit Borverbindungen

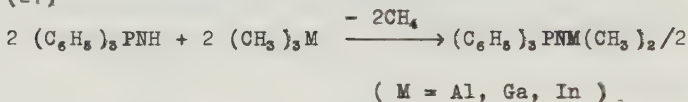
R.Appel et al.³⁸⁾ fanden, daß Triphenylphosphinimin mit Bortrifluorid und Bortriphenyl, aber auch mit Diboran stabile (1:1)-Komplexe bildet. Zum gleichen Ergebnis gelangten H.Zimmer et al.³⁹⁾ bei der Umsetzung von N-Organo-triorganophosphinimininen mit Bortrifluorid. Der Komplex mit Bortriphenyl spaltet oberhalb 250 °C ein Mol Benzol ab und geht dabei in das glasartige monomere N-Diphenylbor-triphenylphosphinimid über.



g) Metallierung von Triphenylphosphinimin
mit Metallalkylen

Einer der Ausgangspunkte der vorliegenden und einer früheren Arbeit ²⁰⁾ war die in unserem Arbeitskreis gemachte Beobachtung, daß Triphenylphosphinimin mit Trimethylaluminium, -gallium und -indium glatt unter Methanentwicklung zu den entsprechenden dimeren N-Dimethylmetall-triphenylphosphinimiden reagiert. ⁴⁰⁾

(27)



Ein Teil dieser Ergebnisse ist bereits früher veröffentlicht ⁴⁰⁾ und in der vorliegenden Arbeit nur zusammengefaßt worden.

2. Eigenschaften der N-organometall-substituierten
Phosphinimine

Die nach den beschriebenen Verfahren dargestellten metallorganischen Phosphinimide sind hinsichtlich ihrer charakteristischen Eigenschaften bisher nur zum Teil gut untersucht. Bei den meisten Vertretern fehlen infrarot- und protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen fast völlig. In der Tabelle 2 sind die bekannten Vertreter dieser Stoffklasse zusammengestellt.

Tab. 2: N-organometall-substituierte Phosphinimine



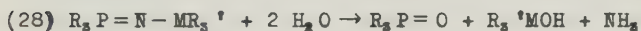
R	R'	R''	R'''	M	n	Kp °C/mm	Fp °C	Lit.
C ₆ H ₅	R	R	R	Si	1		213-215	25, 28, 30
C ₆ H ₅	R	R	CH ₃	Si	1	170/0,06	76-77	19, 25, 28, 34
CH ₃	R	R	R	Si	1	169	3-4	21
C ₂ H ₅	R	R	CH ₃	Si	1	39/11		19
n-C ₃ H ₇	R	R	CH ₃	Si	1	110/11		19
n-C ₄ H ₉	R	R	CH ₃	Si	1	145/11		19
N(CH ₃) ₂	R	R	CH ₃	Si	1			34
N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	R'	CH ₃	Si	1			34
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	R'	R'	Si	1	95-100/0,01		22
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	CH ₃	R'	R'	Si	1	93-94/11		20
HNSi(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	R'	CH ₃	Si	1			32
CH ₃	R	R	R	Si	2			31
C ₂ H ₅	R	R	R	Si	2			31
C ₆ H ₅	R	R	R	Si	2		194	25, 26, 30
C ₆ H ₅	R	R	R	Si	3		225	25, 26, 30
C ₆ H ₅	R	R	R	Ge	1		192-193	30
C ₆ H ₅	R	R	CH ₃	Ge	1	162-164/1	78-80	20
C ₂ H ₅	R	R	CH ₃	Ge	1	55-57/1		20
CH ₃	R	R	R	Ge	2			31
C ₂ H ₅	R	R	CH ₃	Ge	2			31
OCH ₃	R	R	C ₄ H ₉ n	Ge	2			26
C ₆ H ₅	R	R	R	Sn	1		128-129	20
C ₆ H ₅	R	R	CH ₃	Sn	1	172-174/1	82-86	20
C ₂ H ₅	R	R	CH ₃	Sn	1	71-75/1		20
C ₆ H ₅	R	R	C ₂ H ₅	Sn	1			27

Tab. 2: (Fortsetzung)

R	R'	R''	R'''	M	n	Kp °C/mm	Fp °C	Lit.
n-C ₄ H ₉	R	R	C ₂ H ₅	Sn	1			27
n-C ₄ H ₉	R	R	R	Sn	1			27
N(CH ₃) ₂	R	R	C ₂ H ₅	Sn	1			27
N(CH ₃) ₂	R	R	n-C ₄ H ₉	Sn	1			27
N(CH ₃) ₂	R	R	C ₆ H ₅	Sn	1			26
C ₆ H ₅	R	R	R	Sn	3			26
C ₆ H ₅	R	R	CH ₃	Pb	1	84-85/1(Z)	76-79	20
C ₂ H ₅	R	R	CH ₃	Pb	1			20
R ₃ PNMR'₂/ X								
R	R'	M	x	Kp °C/mm	Fp °C	Lit.		
C ₆ H ₅	R	B	1	130/0,5	230-232	38		
C ₆ H ₅	CH ₃	Al	2			272	40	
C ₆ H ₅	CH ₃	Ga	2			238	40	
C ₆ H ₅	CH ₃	In	1,5			127-128	40	
CH ₃	R	Al	2			31,36		
CH ₃	R	Ga	2			31		
CH ₃	R	In	2			31		
(C ₆ H ₅) ₃ SiNP-PNSi(C ₆ H ₅) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ (C ₆ H ₅) ₂							32	

Bei den in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen handelt es sich ausnahmslos um farblose, meist sehr hydrolyseempfindliche Substanzen, die als destillierbare Flüssigkeiten oder kristalline Festkörper anfallen. Einige Vertreter lassen sich im Vakuum sublimieren. Die thermische Belastbarkeit liegt manchmal ziemlich

hoch, nur bei den N-Trimethylblei-triorganophosphinimiden wird sehr früh eine thermische Zersetzung beobachtet. Dieser Befund kann aber ohne weiteres den Eigenschaften der Organobleireste angelastet werden. Viele Verbindungen sind gut löslich in Benzol, aber auch Cyclohexan, Petroläther, Acetonitril und Dimethylsulfoxid können als Lösungsmittel herangezogen werden. Dagegen ist die Löslichkeit in Diäthyläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff recht unterschiedlich. Mit niederen Alkoholen tritt rasch Reaktion an den Metall-Stickstoffbindungen ein. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist bei den aliphatischen Vertretern dieses Typs nur wenig schwächer ausgeprägt als bei den "freien Phosphiniminen." Sie zerfallen in Gegenwart von Wasser rasch unter der Bildung von Triorganophosphinoxiden, Metallhydroxiden und Ammoniak.



Diese Neigung nimmt bei den phenylsubstituierten Verbindungen stark ab. Bei den dimeren Organometall-triorganophosphinimiden der 3. Hauptgruppe des PSE gelingt die Totalhydrolyse erst beim Erhitzen mit halbkonzentrierter Salzsäure.

In der präparativen Chemie haben bislang nur silylierte Triorganophosphinimine eine größere Bedeutung erlangt.

3. Bis-triorganophosphin(arsin)-nitrid-halogenide

In der Literatur wird bisher sehr wenig ³⁴⁾ über

N-Diorganophosphin(arsin)-triorganophosphinimide berichtet, die dadurch ausgezeichnet sind, daß sie im Molekül ein 4-bindiges P-Atom und zugleich ein 3-bindiges P- oder As-Atom enthalten. Die Salze dieser Verbindungen, die man sich durch Quaternisierung des 3-bindigen Atoms entstanden denken kann, sind jedoch seit längerer Zeit bekannt.



R = C₆H₅, Cl M = P, As X = Cl, Br, N₃, PCl₄, SbCl₆

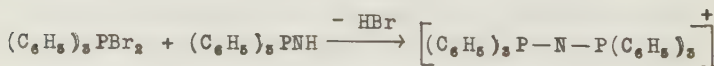
Der älteste bekannte Vertreter dieser Stoffklasse ist das Bis-triphenylphosphin-nitrid-azid, das schon 1921 von Staudinger²⁾ beobachtet wurde. (s.S.6)

Appel et al.^{41,42)} gelangten zu den entsprechenden Halogeniden durch die Umsetzung von N-Brom-triphenylphosphinimid mit Triphenylphosphin und Triphenylarsin.



M = P, As X = C₆H₅, Cl, Br

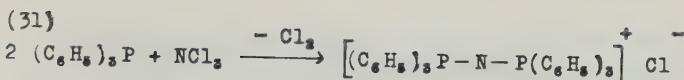
Zum gleichen Ergebnis kamen die Autoren bei der Reaktion von Triphenylphosphindibromid mit Triphenylphosphinimin.



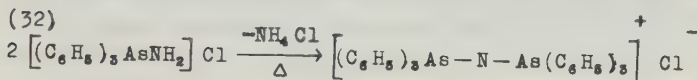
(30)

Br⁻

Ein entsprechendes Produkt entsteht auch bei der Reaktion von Triphenylphosphin mit Stickstofftrichlorid.



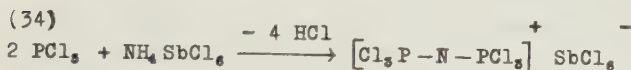
Sisler et al.⁴³⁾ schließlich gelang die Synthese von Bis-triphenylarsin-nitrid-chlorid, indem sie Triphenylarsinimoniumchlorid längere Zeit erhitzen.



In der Literatur wird öfter über Versuche zur Darstellung von Derivaten des Trichlorphosphinimins berichtet. Bislang sind aber alle diese Versuche fehlgeschlagen. Es gibt bis heute kein Trichlorphosphinimin. Der größte Teil der entsprechenden Umsetzungen führte direkt in das Gebiet der Phosphornitrilchloride. Einige Autoren berichten jedoch über die Isolierung von Bis-trichlorphosphin-nitrid-salzen. So erhielt sowohl E. Fluck⁴⁴⁾ wie auch M. Becke-Goehring et al.⁴⁵⁾ bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammonchlorid das gewünschte Produkt.



Ein analoges Hexachloroantimonat erhielten A. Schmidpeter et al.⁴⁶⁾ aus der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammoniumhexachloroantimonat.



Die gegebene Uebersicht über das Gebiet der "freien Phosphinimine" und ihrer Derivate stellt nicht den

Kenntnisstand dar, der vorhanden war, als mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit begonnen wurde. Vieles überschneidet sich zeitlich mit unseren eigenen Arbeiten. Aus Gründen der Uebersichtlichkeit erschien es jedoch vorteilhaft, alle diese bisher veröffentlichten Befunde den eigenen Ergebnissen voranzustellen.

C N e u e E r g e b n i s s e

I. N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide

In einer früheren Arbeit ^{20,33)} war es uns gelungen, durch Metallierung von "freien Phosphiniminen" einen Zugang zu funktionellen Derivaten dieser Stoffklasse zu erhalten.



Diese Untersuchungen waren an den Beispielen des Triphenyl- und des Triäthylphosphinimins erfolgreich. Im Falle des Grundgliedes der Reihe der Triorgano-phosphinimine, dem Trimethylphosphinimin, war uns die Anwendung dieser Methode versagt geblieben, da es trotz vieler Anstrengungen nicht gelang, diesen Stoff in reiner Form zu synthetisieren. Aus zwei Gründen bestand trotzdem weiterhin ein großes Interesse an den metallorganischen Derivaten gerade dieses Grundgliedes der Triorganophosphinimine:

1. Fast alle in unserem Arbeitskreis untersuchten isoelektronischen und isosteren Systeme sind zum Zwecke der Vereinheitlichung der Bedingungen vollständig mit Methylgruppen substituiert.
2. Die Interpretation der spektroskopischen Daten läßt hier die geringsten Schwierigkeiten erwarten.

Man war dadurch vor die Alternative gestellt, entweder über Umwegreaktionen zu den vollständig methyl-substituierten Organometall-phosphiniminen zu gelangen, oder das bisher unbekannte Trimethylphosphinimin doch noch auf irgendeine Art und Weise in

befriedigender Reinheit und Ausbeute zu synthetisieren. Wir haben beide Wege der Reihe nach beschritten. Die folgende Beschreibung der Ergebnisse geht chronologisch vor, um der tatsächlichen Entwicklung gerecht zu werden.

1. Metallierung von Trimethylphosphinimonium-azid
mit Lithiummethyl

Es erschien möglich, Lithium-trimethylphosphinimid durch gleichzeitige Deprotonierung und Metallierung entsprechender Imoniumsalze zu erhalten. Für diese Zwecke konnte speziell das Trimethylphosphinimonium-azid ein geeignetes Ausgangsmaterial sein.

a) Trimethylphosphinimonium-azid (I)

Zu seiner Darstellung wurde Trimethylphosphin mit einer ätherischen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure ⁴⁷⁾ umgesetzt und das gewünschte Produkt auf Anhieb in 87 %-iger Ausbeute erhalten.

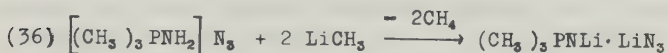


Letzteres stellt eine äußerst hygroskopische Substanz dar, die einen Schmelzpunkt von 132-134 °C aufweist und beim längeren Aufbewahren im verschlossenen Gefäß eine leicht rötliche Färbung annimmt. Sie ist leichtlöslich in Wasser, Methanol und flüssigem Ammoniak, fast unlöslich dagegen in Diäthyläther und Benzol.

b) Lithium-trimethylphosphinimid (II)

Zur Deprotonierung und Metallierung von Trimethylphosphinimonium-azid schien vor allem seine Um-

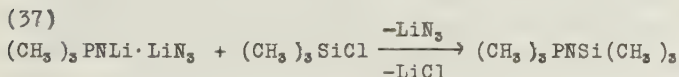
setzung mit Lithiummethyl vielversprechend. Zu einer rötlichen Suspension von Trimethylphosphinimoniumazid in Diäthyläther oder Benzol wurde deshalb bei Raumtemperatur eine ätherische Lösung von Lithiummethyl zugegeben. Unter mäßiger Gasentwicklung fiel innerhalb von 18-24 Stunden ein dichter weißer Niederschlag aus.



Es muß die doppelte Menge Lithiummethyl eingesetzt werden, da das intermediär gebildete Trimethylphosphinimin sofort mit Lithiummethyl weiterreagiert. Bei unseren Experimenten konnte festgestellt werden, daß das gebildete Lithium-trimethylphosphinimid als Komplex mit Lithiumazid anfiel. Eine Trennung durch Sublimation war auch bei Temperaturen von ca. 200 °C im Öelpumpenvakuum nicht möglich.^{x)} Bei den folgenden Versuchen wurde daher das Lithium-trimethylphosphinimid als LiN_3 -Komplex in einem Eintopfverfahren sofort weiter umgesetzt.

c) Umsetzung mit Trimethylchlorsilan

Zur Suspension des Lithium-trimethylphosphinimidkomplexes in Diäthyläther wurde langsam eine stöchiometrische Menge Trimethylchlorsilan zugegeben. Es bildete sich rasch ein farbloser Niederschlag, der deutlich von der Farbe der Suspension zu unterscheiden war. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels resultierte in ca. 50 %-iger Ausbeute das gesuchte N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid.



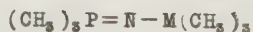
x) Isosteres Lithium-trimethylsilanolat ist sublimierbar.

Damit ist nicht nur die Existenz des gesuchten $(\text{CH}_3)_3\text{PNLi}$ gesichert, sondern auch seine Verwendbarkeit für metallorganische Synthesen nachgewiesen. Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Molekulargewicht, Infrarot- und Protonenresonanzspektrum des so gewonnenen N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimids stimmten vollkommen mit denen eines authentischen Präparats überein, das bereits vor längerer Zeit in unserem Arbeitskreis aus Trimethylphosphin und Trimethylsilylazid synthetisiert worden war.²¹⁾

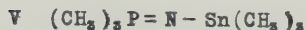
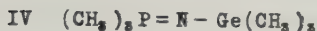
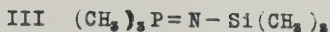
2. Untersuchungen an trimethylmetall(IV)-substituierten Trimethylphosphinimiden

a) Darstellung

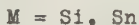
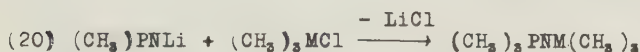
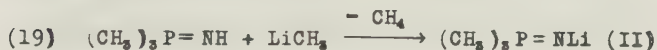
Nachdem es gelungen war, Lithium-trimethylphosphinimid als Komplexverbindung mit Lithiumazid zu synthetisieren, wurde in der Folge versucht, die homologe Reihe der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide



in der oben am Beispiel der Silylverbindung beschriebenen Weise darzustellen. Nur bei der Bleiverbindung konnten keine positiven Ergebnisse erzielt werden. In allen anderen Fällen wurden nach dem Schema der Gleichungen (36) und (37) die erwarteten Produkte in 40-50 %-iger Ausbeute erhalten, wobei sich diese Angaben auf beide Reaktionsstufen beziehen.



Durch Metallierung von Trimethylphosphinimin, dessen Darstellung erst weiter unten beschrieben wird, mit Lithiummethyl konnte später auch reines Lithium-trimethylphosphinimid dargestellt werden. Setzt man Trimethylphosphinimin mit einer stöchiometrischen Menge Lithiummethyl in Diäthyläther um, so bildet sich unter Methanentwicklung rasch und quantitativ schon in der Kälte das entsprechende Lithium-trimethylphosphinimid, das ohne Isolierung mit Trimethylmetallchloriden umgesetzt werden kann. Nach der Aufarbeitung resultieren die gewünschten Produkte in größerer Ausbeute und Reinheit als bei dem beschriebenen Verfahren über den Umweg mit Trimethylphosphinimonium-azid.

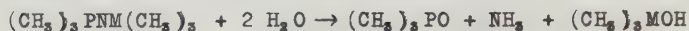


b) Physikalische und chemische Eigenschaften

Die auf diese Weise (mit Ausnahme von III) erstmals dargestellten Verbindungen sind farblose, flüchtige und destillierbare Substanzen, die bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit gut haltbar sind. Von Wasser und Luftfeuchtigkeit werden sie rasch hydrolysiert unter der Bildung von Tri-

methylphosphinoxid, Ammoniak und Trimethylmetallhydroxid.

(28)



M = Si, Ge, Sn

Die Siedepunkte der Verbindungen, die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Eigenschaften, Molekulargewichte und Analysen von N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimiden.

	III	IV	V
Kp °C/mm	57/11 169/760	69-71/11	86-88/11
Molgewicht			
ber.	163,28	207,79	253,89
gef.	160	198	252
Analysen %			
C	44,10	34,69	28,35
ber.H	11,05	8,74	7,09
N	8,60	6,74	5,53
C	44,17	34,04	29,05
gef.H	11,40	8,60	7,50
N	8,06	6,56	5,10

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen weisen den Substanzen eindeutig einen monomeren Molekülaufbau zu.

c) Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden an Flüssigkeitsfilmen zwischen Kaliumbromidfenstern im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

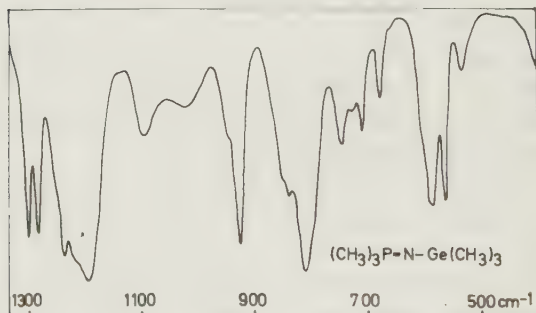
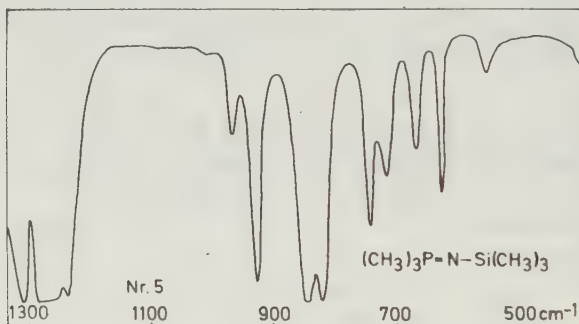
Tab. 4: IR-Spektren der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide

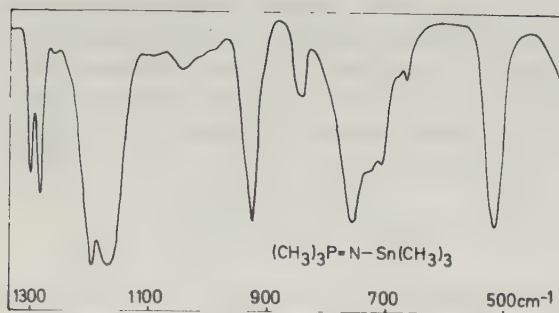
[cm^{-1}]			
III	IV	V	Zuordnung
2955 ss	2960 ss	2955 ss	$\nu\text{ CH}_3$
2890 ss	2895 ss	2890 ss	
	1998 w		
1415 ss	1410 ss	1405 ss	$\delta\text{ CH}_3$
1313 s	1305 s	1300 s	$\delta\text{ CH}_3\text{P}$
	1282 s	1282 s	
1286 ss			$\nu\text{ P}=\text{N}$
1259 s			$\delta\text{ CH}_3\text{M}$
1241 s	1235 m	1195 m	
	1195 m	1170 s	$\nu\text{ P}=\text{N}$
	1095 m		
969 s			$\rho\text{ CH}_3\text{P}$
932 ss	925 ss	925 ss	
849 s	840 w	845 m	
826 s	810 ss		$\rho\text{ CH}_3\text{M}$
747 s	745 s	755 s	
		725 m	
710 m	710 s	708 w	$\nu\text{ PC}_3$
671 s	678 s	655 w	
a)			$\nu\text{ SiC}_3$
631 s	585 ss		$\nu\text{ GeC}_3$
	562 ss		
556 w	535 w		$\nu\text{ N}-\text{M?}$
		520 ss	$\nu\text{ SnC}_3$
		502 s	

(ss = sehr stark, s = stark, m = mittelstark,
w = schwach, S = Schulter Intensitäten grob
geschätzt, a) gesuchte Bande wird überlagert)

Die Zuordnung der einzelnen Banden gestaltete sich
meist recht einfach, da Vergleichsmaterial aus
einer früheren Arbeit ²⁰⁾ in ausreichender Menge
zur Verfügung stand. ⁴⁸⁾

Abb. 1-3: IR-Spektren der N-Trimethylmetall(IV)-
trimethylphosphinimide

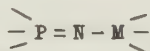




Die Zuordnung der Spektren läßt nur eine Gesetzmäßigkeit erkennen, die einer gesonderten Diskussion bedarf. Es erscheint angebracht, sich auf die in der Aufgabenstellung angedeuteten Beziehungen zu beschränken. Dazu dient ein Vergleich mit den isosteren Organo-heterosiloxanen.⁴⁸⁾

	[cm ⁻¹]	
$(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$	1280	1060
$(\text{CH}_3)_3\text{PNGe}(\text{CH}_3)_3$	1195	995
$(\text{CH}_3)_3\text{PNSn}(\text{CH}_3)_3$	1170	980
	$\nu\text{P}=\text{N}$	$\nu\text{Si}-\text{O}$

Es fällt auf, daß die Lage der P=N-Valenzschwingung eine deutliche Abhängigkeit vom Metallatom aufweist. Mit zunehmender Masse der Heteroatome verschiebt sich diese Bande beträchtlich nach längeren Wellen, worin sich vor allem die Brückennatur der Gruppierung



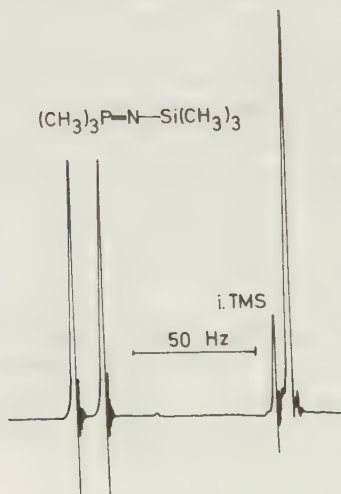
dokumentiert. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen an Organo-heterosiloxanen,⁴⁸⁾ wo die Si-O-Valenzschwingung diese Abhängigkeit zeigt. Wie dort ist es auch hier nicht möglich, aus dieser

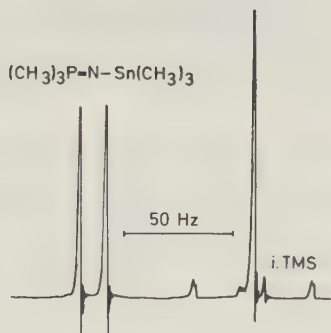
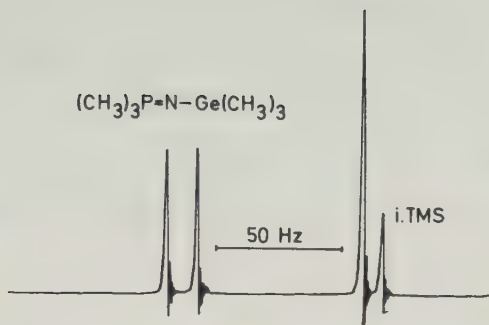
Verschiebung auf eine innerhalb der Reihe $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ auftretende systematische Veränderung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zu schließen, da eine Änderung der Kraftkonstante von dem Einfluß des Masseneffektes von M und von geometrischen Effekten nicht eindeutig getrennt werden kann.

d) Protonenresonanzspektren

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen III-V zeigen im Prinzip je ein Dublett für die Methylprotonen des Phosphoratoms und ein scharfes Singulett für die Methylprotonen am Metallatom. Das Silylsignal des III ist von $^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Satelliten, das Stannylsignal V von $^1\text{H}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn}$ -Satelliten begleitet. Die Dublettisierung des Signals der phosphorständigen Methylprotonen ist auf die Kopplung mit ^{31}P -Kernen zurückzuführen, die den Kernspin $1/2$ aufweisen.

Abb. 4-6: ^1H -NMR-Spektren der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide





Die Werte für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 5 wieder= gegeben.

Tab. 5: ^1H -NMR-Spektren der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide

(Alle Werte in [Hz] bei 60 MHz)

	III	IV	V
$\delta\text{CH}_3\text{M}$	+ 6,4	- 7,5	- 5,5
$\delta\text{CH}_3\text{P}$	- 80,8	- 80,5	- 80,0
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	12,4	12,5	12,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si})$	6,4		
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{117,119}\text{Sn})$			53,5 56,5

Die Auswertung der Flächenintegrale ergibt:

III ber. $(\text{CH}_3)_3\text{P} : (\text{CH}_3)_3\text{Si} = 1 : 1$ gef. 0,98 : 1

IV ber. $(\text{CH}_3)_3\text{P} : (\text{CH}_3)_3\text{Ge} = 1 : 1$ gef. 1,00 : 1

V ber. $(\text{CH}_3)_3\text{P} : (\text{CH}_3)_3\text{Sn} = 1 : 1$ gef. 1,04 : 1

Insgesamt bestätigen die ^1H -NMR-Spektren damit die geforderte Zusammensetzung und Konstitution der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide. Die Abstufungen innerhalb der Reihe sind an den $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Signalen erwartungsgemäß sehr gering und lassen einen nur untergeordneten Einfluß des $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Substituenten am Stickstoff auf diese Gruppe erkennen. Umgekehrt ist der Einfluß der $(\text{CH}_3)_3\text{PN}$ -Gruppe auf den $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Liganden von einigem Interesse. Bei einer vergleichenden Betrachtung der chemischen Verschiebungen der Methylprotonen an den Metallatomen

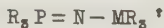
der Verbindungen III - V mit denen von tetramethylsubstituierten Metallorganen fällt auf, daß bei III die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Resonanz gegenüber der des $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ um 6,4 Hz nach höheren Feldern verschoben ist, dagegen die $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ - bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Resonanz des IV und V fast gar nicht bzw. nach niederen Feldern verlagert ist. Dabei alternieren die Werte der chemischen Verschiebungen für Ge und Sn. Diese Abstufung, die an vielen Beispielen immer wieder beobachtet wird,⁴⁹⁾ kann nur eine Elementeigenschaft von M sein, deren Ursache noch unbekannt ist. Die Einführung des gleichen Substituenten $(\text{CH}_3)_3\text{PN}$, dessen Stickstoffatom eine stärkere Elektronegativität besitzen sollte als das Kohlenstoffatom der von ihm ersetzten Methylgruppe, führt also zu unterschiedlichen relativen Verschiebungen. Dieser Befund hat eine Parallele bei den ^1H -NMR-Spektren der Organoheterosiloxane, die zu den Verbindungen III - V isoelektronisch sind. Tabelle 6 zeigt eine vergleichende Uebersicht.

Tab. 6: Relative chemische Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren von III - V mit einigen Vergleichssubstanzen⁴⁸⁾ ([Hz] bei 60 MHz)

	$\delta \text{CH}_3\text{M}$	$\delta \text{CH}_3\text{M}$	
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0,0	0,0	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$	+ 6,4	- 3,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$
$\text{CH}_3\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	- 7,6	- 7,6	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCH}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{PGe}(\text{CH}_3)_3$	- 7,5	-21,0	$(\text{CH}_3)_3\text{GeOSi}(\text{CH}_3)_3$
$\text{CH}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	- 4,2	- 4,2	$(\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{PNSn}(\text{CH}_3)_3$	- 5,5	-20,5	$(\text{CH}_3)_3\text{SnOSi}(\text{CH}_3)_3$

In beiden Fällen sind diese Ergebnisse durch den beträchtlichen Einfluß von (p→d) π -Bindungsanteilen in der Si-N-Bindung einerseits und durch die geringe Bedeutung solcher Mehrfachbindungsanteile bei Ge-N- und Sn-N-Bindungen andererseits gut zu interpretieren. Im ersteren Fall kann dieser Effekt den rein induktiven Effekt (M = Si) des Stickstoffatoms auf die chemische Verschiebung überkompensieren, bei den übrigen Typen (M = Ge, Sn) ist dieses aber nur noch teilweise bzw. nicht mehr möglich.

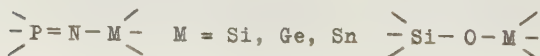
Alle IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde, die an den Verbindungen III - V erhalten worden sind, stehen in guter Uebereinstimmung mit Ergebnissen früherer Arbeiten über N-Organometall-triorgano-phosphinimide.^{20,33)}



M = Si, Ge, Sn, Pb R = C₂H₅, C₆H₅ R' = CH₃, C₆H₅

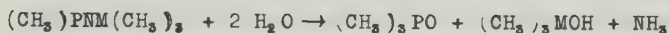
e) Isosteriebeziehung zu Organo-heterosiloxanen

Die Diskussion der spektroskopischen Daten der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide erlaubt einige Rückschlüsse auf die Abstufung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Element-Stickstoff-Phosphorbrücke in Abhängigkeit vom Metallatom. Diese Änderungen zeigen deutlich einige Parallelen zu jenen bei den eng verwandten Organo-heterosiloxanen, wenn Verbindungen mit gleichem Metallatom verglichen werden.

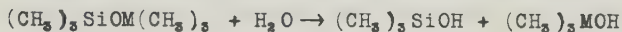


Auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen beide Stoffklassen eine große Ähnlichkeit. So sind sämtliche Verbindungen wasserklare destillierbare Flüssigkeiten, die im alkalischen und sauren wäßrigen Medium sehr leicht hydrolysiert werden.

(28)

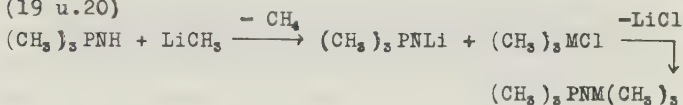


(38)

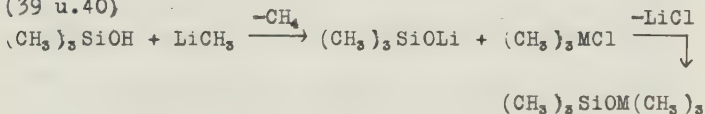


Ihre Siedepunkte liegen in vergleichbaren Größenordnungen, die Molekulargewichte zeigen einen monomeren Molekülaufbau. Die einfachste Darstellungsmethode für N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide entspricht formal derjenigen für Organo-heterosiloxane.

(19 u. 20)

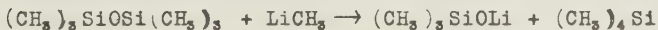


(39 u. 40)



Während sich das Lithium-trimethylsilanolat u.a. auch durch Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Lithiummethyl darstellen läßt,

(41)

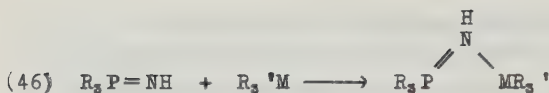


Ähnliche Resultate wie bei der Spaltung mit Lithiummethyl werden gefunden, wenn das Reaktionsverhalten von Hexamethyldisiloxan und N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid gegenüber den Metalltrihalogeniden oder -trialkylen der 3. Hauptgruppe des PSE verglichen wird.^{36,37,50-53)}

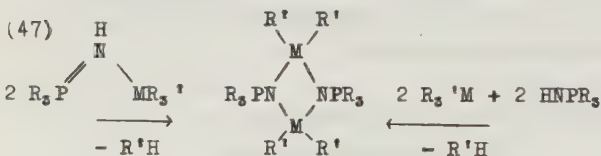
Die gegebenen Beispiele veranschaulichen, daß die beiden isosteren Systeme sich stark einander an gleichen. Die Verallgemeinerung geht jedoch nicht so weit, daß die charakteristischen Eigenschaften eines der beiden Systeme auf das andere in jedem Fall unesehen übertragen werden können. Dieses versteht sich aus der zwar graduell, aber nicht prinzipiell anderen Elektronenverteilung in den jeweiligen Struktureinheiten.

II. N-Alkylmetall(III)-komplexe von Trialkylphosphinimininen

Im Sinne der Aufgabenstellung richteten wir nunmehr unsere Aufmerksamkeit auf andere organometallsubstituierte Phosphinimine. Hierfür boten sich Wege an, die in experimentell einfacher Weise direkt zu den gewünschten Derivaten führen konnten. So wie Lithiumorganyle zur Metallierung von freien Phosphinimininen herangezogen werden können, sollte eine solche Substitution des NH-Protons auch mit anderen Metallorganen, wie zum Beispiel Aluminium-, Gallium- und Indiumtrialkylen, möglich sein. Die Versuche waren nicht nur in diesem Sinne erfolgreich, wir stießen bei der Durchführung der Reaktionen bei niedrigen Temperaturen auch noch auf die bisher unbekannte Stoffklasse der Alkylmetall-komplexe von Trialkylphosphinimininen.



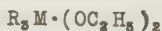
Die gesuchten N-Dimethylmetall-trialkylphosphinimide sind aus diesen Additionskomplexen dann sehr leicht durch schwaches Erhitzen unter Alkanabspaltung zu gewinnen, können aber auch direkt bei erhöhter Temperatur aus den Ausgangskomponenten Trialkylphosphininimin und Trialkylmetall-ätherat (ebenfalls unter Alkanabspaltung) synthetisiert werden.



Zunächst galt unser Interesse den 1 : 1 -Komplexen, da hier Systeme zugrunde lagen, die zu denen der schon länger bekannten Hexaorganodisilazane isoelektronisch sind.

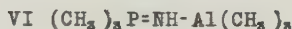
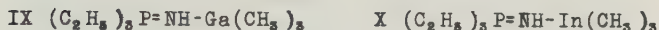
a) Darstellung

Zu einer gut gekühlten Lösung von Trialkylphosphininimin in Diäthyläther wurde langsam eine stöchiometrische Menge eines Trialkylmetall(III)-diäthylätheradduktes,

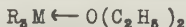


ebenfalls in Diäthyläther gelöst, so zugegeben, daß

dabei möglichst keine oder nur eine ganz schwache Gasentwicklung auftrat. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Oelpumpenvakuum unter Kühlung soweit wie möglich abgezogen. Die letzten Spuren konnten durch einmaliges kurzes Aufheizen des Kolbeninhalts auf ca. 30-40 °C entfernt werden. Die auf diese Weise mit fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Verbindungen VI - X mußten für die einzelnen Untersuchungen im Tiefkühlschrank vorrätig gehalten werden.



Die Donatorstärke des Stickstoffatoms in Phosphiniminen reicht offenbar aus, um die schwache Donator-acceptorbindung des Metallorganyl-ätherats



zu spalten und das Äthermolekül so aus seinem Komplex zu verdrängen.

b) Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der physikalischen und chemischen Eigenschaften, der Molekulargewichte sowie der Metall- und Elementaranalysen sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Eigenschaften, Molekulargewichte und Analysen der N-Trialkylmetall(III)-komplexe von Trialkylphosphinimininen

	VI	VII	VIII	IX	X
Fp °C	44-46(Z)	28-30(Z)	flüss.(Z)	15-17(Z)	12-15(Z)
Molgewicht					
ber.	163,18	205,25	247,34	247,99	293,09
gef.	181	227	279	267	334
Analysen %					
C	44,38	51,70	58,80	42,77	36,64
H	11,24	11,92	12,90	10,05	7,85
N	8,19	6,47	6,00	5,39	—
M	16,50	13,23	10,40	28,21	40,15
ber.					
C	44,15	52,70	58,29	43,67	36,88
H	11,64	12,18	12,53	9,68	8,53
N	8,58	6,82	5,66	5,66	4,78
M	16,53	13,16	10,92	28,21	39,18

Bei den Verbindungen VI - X handelt es sich überwiegend um flüssige Substanzen, deren Schmelzpunkte nur wenig unter oder über Zimmertemperatur liegen. Die Ungenauigkeit der gemessenen Schmelzpunkte basiert auf der starken Tendenz der Substanzen unter Alkaneliminierung gemäß Gleichung (47) zu dimerisieren. Aus dem gleichen Grunde gelingt es nicht, die Verbindungen destillativ zu reinigen. Beim langsamen Aufheizen der kristallinen Verbindungen schmolzen diese unter einer zunächst schwachen Gasentwicklung, die dann ab ca. 50 °C sehr heftig einsetzte. Der Aggregatzustand änderte sich bei ca. 100 °C zu kristallinen farblosen Festkörpern, die erst bei

etwa 140 °C zu schmelzen begannen. Die geringe Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen, kryoskopisch in Benzol ausgeführt, geht ebenfalls auf die erwähnte Eigenschaft der leichten Dimerisierbarkeit zurück. Dieses äußerte sich darin, daß jeweils der erste Meßwert die besten Ergebnisse erbrachte. Es gelang oft nicht, durch Auftauen und erneute Messung zu reproduzierbaren Ergebnissen zu gelangen. Es war in diesen Fällen günstiger, eine neue Substanzprobe zu verwenden. Trotzdem ist es mit Sicherheit anzunehmen, daß die Verbindungen VI - X monomeren Charakter besitzen. Die Werte der Elementaranalysen sowie die Ergebnisse der nach komplexometrischen Methoden ausgeführten Metallbestimmungen ⁵⁴⁾ stimmen angesichts der erwähnten Empfindlichkeit der Substanzen gegen Temperaturerhöhung und gegen Luftfeuchtigkeit recht gut mit den berechneten Zahlen überein. Von Wasser werden die Verbindungen ziemlich rasch hydrolysiert unter der Bildung von Trialkylphosphinoxid, Ammoniak und Metallhydroxid.

(28)



c) Infrarotspektren

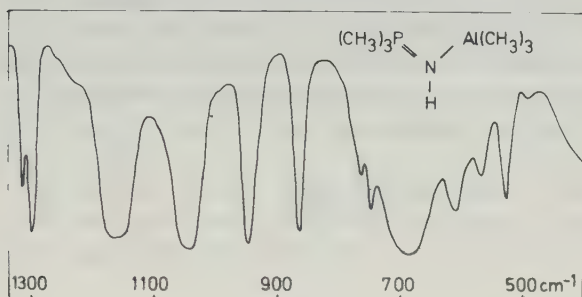
Die Ergebnisse von infrarotspektroskopischen Untersuchungen sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Die Verbindungen VI und VII wurden in einer feinen Nujolsuspension, die Verbindungen VIII - X in Substanz in kapillarer Schichtdicke zwischen Kaliumbromidfenstern im Bereich von 4000-400 cm⁻¹ vermessen.

Tab. 8: IR-Spektren der N-Trialkylmetallkomplexe
von Trialkylphosphinimininen

[cm⁻¹]

VI	VII	VIII	IX	X	Zuordnung
3340 ss	3338 ss	3335 ss	3345 ss	3345 ss	ν NH ----- Nujol -----
1310 s					δ CH ₂ P
1295 ss					
	1280 w		1270 S	1275 w	δ CH ₂ , CH ₂
	1265 w	1260 w	1260 w	1260 w	CH ₂ -wag.
	1240 w	1235 w	1235 S	1240 w	
a)	a)	a)	1170 ss	1160 S	δ CH ₂ M
1170 ss	1170 ss	1175 S	1110 m	1130 m	ν P=N
		1130 s			(C-C)Al
1045 ss	1050 ss	1045 m	1050 ss	1050 m	δ NH
	1035 m	1025 s	1030 m	1030 w	
	1015 w	1005 S	1005 S	1005 S	ν (C-C)P
	985 m	975 s	980 m	980 m	
945 ss					ρ CH ₂ P
		930 ss			ν (C-C)Al
		905 m			
865 ss					ρ CH ₂ P
	770 s	775 ss	780 s	775 s	
	765 S	765 S	765 S	765 S	ρ (CH ₂ , CH ₂)P, Al
		710 m	715 s	720 S	
765 w					ν PC ₃
725 m					
685 ss	685 ss		680 S	675 S	ρ CH ₂ M
610 m	610 m	635 ss	650 w	625 S	
570 m	570 w		570 w	510 w	ν MC ₃
530 s	530 m	530 S	530 ss	470 s	
(495 w)		(495 S)	(480 w)		ν M-N?

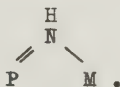
Abb. 7: IR-Spektrum des N-Trimethylaluminiumkomplexes von Trimethylphosphininimin.



Die Zuordnung einiger Banden der Verbindungen VI - X gestaltete sich recht einfach, da eine größere Anzahl von Vergleichsspektren dieses Unterfangen erheblich erleichterte.^{53,55,56} Vor allem das Gebiet von $800-400\text{ cm}^{-1}$ war aber meist recht problematisch. Die im Bereich von $4000-800\text{ cm}^{-1}$ erscheinenden NH-Valenzschwingungen, die CH_3 - und CH_2 -(P)-Valenz- und Deformationsschwingungen, die Deformationsschwingungen der Alkylgruppen an den Metallatomen, die P=N-Valenzschwingungen sowie ein großer Teil der CH_3 - und CH_2 -Pendelschwingungen können als sicher zugeordnet gelten. Die ins folgende Gebiet fallenden PC-Valenzschwingungen sowie die Valenz- und Pendelschwingungen der Metall-Kohlenstoffgruppierungen bilden meist breite Bandenzüge aus, in denen die Maxima nur mit großer Unsicherheit erkannt werden können. Eine experimentelle Komplikation bestand darin, daß die Verbindungen schon bei Raumtemperatur eine geringe Neigung zur Dimerisation zeigen. Die dabei entstehenden Produkte weisen naturgemäß andere Absorptionsbanden auf. Die richtige

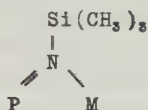
Auslese solcher Banden ist mit Unsicherheiten verbunden. In einer Reihe von Versuchen konnte gezeigt werden, daß ein rasches Präparieren der abgekühlten Substanzen und Einstellung der größtmöglichen Geschwindigkeit des Infrarotspektrophotometers den Anforderungen an die Qualität der Aufnahmen am besten gerecht wurden.

Die organischen Reste R und R' zeigen erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden der charakteristischen Gruppierung



Für die Bildung der N-Trialkylmetall-trialkylphosphinimin-komplexe ist die Acceptorstärke des Metallorganyls ausschlaggebend. Der Angriff am Stickstoffatom, das hier als Donator fungiert, muß Änderungen in den Kraftkonstanten der P=N- und NH-Bindungen bewirken, die sich in einer Verschiebung der Werte für die Valenzschwingungen dieser Gruppierungen ausdrückt. Wie aus der Tabelle 8 ersichtlich, trifft dieses jedoch nur für die P=N-Valenzschwingung zu. Die Lage der NH-Valenzschwingung bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Dieses ist vielleicht dadurch zu deuten, daß die Anregungsenergie dieser Gruppe bedeutend höher liegt als für die P=N-Bindung. Die P=N-Valenzschwingung der Trialkylphosphinimine erfährt bei der Addition der Trialkylmetallverbindungen eine beträchtliche langwellige Verschiebung, die für die einzelnen Donator-Acceptorkombinationen recht unterschiedliche Werte erreicht. Dieser Effekt tritt bei den Trialkylaluminiumkomplexen VI - VIII am stärksten in Erscheinung und

fällt bei den Komplexen mit Trimethylgallium (IX) und -indium (X) systematisch ab. Die Abstufung der Acceptorstärke $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ hat also eine in gleichem Sinne abgestufte Schwächung der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zur Folge. Ähnliche Ergebnisse wurden in unserem Arbeitskreis an den Trialkylmetall(III)-komplexen von N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden erhalten.⁵³⁾



$\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$

Auch hier wird eine Abhängigkeit der $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung von der Acceptorstärke des eingesetzten Metallorganyls beobachtet.

d) Protonenresonanzspektren

Von den Verbindungen VI - X haben wir, teils in Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, teils (aus Löslichkeitsgründen) in benzolischen Lösungen, bei einer Temperatur von 30-35 °C die Kernresonanzspektren aufgenommen. Als interner bzw. externer Standard diente Tetramethylsilan. In der Tabelle 9 sind die Werte für die chemischen Verschiebungen sowie für die Kopplungskonstanten angegeben.

Tab. 9: ^1H -NMR-Spektren der N-Trialkylmetallkomplexe von Trialkylphosphinimininen.
(Werte in [Hz] bei 60 MHz)

	VI ^b	VII ^a	VIII ^a	IX ^a	X ^b	A ^a
$\delta(\text{CH}_3)_\text{M}$	+60,0	+70,0		+49,5	+43,5	
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_2)_\text{M}$			-55,5			
$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_\text{M}$			+28,0			
$\delta(\text{CH}_3)_\text{P}$	-22,5					
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_2)_\text{P}$		-69,5	-71,0	-67,5	-61,4	-64,5
$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)_\text{P}$		-110,5	-114,5	-106,0	-101,0	-95,5
$\delta(\text{NH})$	+12	-30	-27	-7	0	+31
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})$		17,5	17,5	17,2	17,1	16,0
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	13,5	12,2	12,0	12,0	12,0	10,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})_\text{P}$		7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})_\text{M}$			8,0			
$J(^1\text{H}-^{13}\text{C})_\text{M}$		108,5				
$J(^1\text{H}-\text{N}-^{31}\text{P})$			7,0			
Integral= verhältnis						
ber.	1:1	1,67:1	4:1 ^c	1,67:1	1,67:1	
gef.	1:1	1,64:1	4,3:1	1,69:1	1,63:1	

a In Lösungen von CCl_4 , int.TMS

b In Lösungen von C_6H_6 , ext.TMS

A $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNH}$ für Vergleichszwecke

c Die CH_3 -Protonen von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ fallen mit denen der $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ -Gruppierung zusammen. Das Flächenintegral wurde aus den Meßwerten für die $(\text{CH}_2)_3$ -Protonen am Aluminium (6) und den Rest $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ zuzüglich $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ (24) errechnet.

Die Protonenresonanzspektren der Verbindungen VI - X bestätigen insgesamt durch Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnis der Signale die geforderte Zusammensetzung.

Das Spektrum der Verbindung VI zeigt drei scharfe Resonanzlinien, ein Dublett bei niedrigen Feldstärken für die mit den ^{31}P -Atomen gekoppelten Methylprotonen und ein scharfes Singulett bei hohen Feldern für die Methylprotonen des Metallatoms.

Dazwischen findet sich ein schwaches und breites Signal, das dem NH-Proton zugeordnet werden kann. Bei freien Trialkylphosphiniminen wurde ebenfalls ein solches Signal aufgefunden. Für seine geringe Intensität können Assoziierung über Wasserstoffbrückenbindungen oder das Quadrupolmoment des N-Atoms verantwortlich gemacht werden.

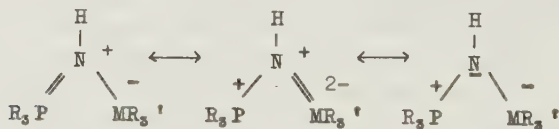
Die am Phosphor äthylsubstituierten Verbindungen VII, IX und X weisen im ^1H -NMR-Spektrum neben je einem scharfen Singulettsignal der Trimethylmetallgruppen jeweils ein $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Multiplettsignal der Triäthylphosphorgruppierung auf. Die Auflösung der zwei Triplets und der zwei Quartetts dieses Multiplets gestaltet sich recht einfach, da Vergleichsmaterial in ausreichender Menge zur Verfügung steht.^{x)}

Diese Linien weisen im Gegensatz zum Spektrum des Triäthylphosphinimins die Merkmale einer Kopplung zweiter Ordnung nur in untergeordnetem Maße auf. Dies ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß der Einfluß der Trimethyl- bzw. Triäthylmetallgruppe auf die benachbarte Methylengruppe am Phosphor größer ist als auf die weiter entfernt liegende Methylgruppe. Erschwert ist lediglich die Auflösung des Spektrums der Verbindung VIII. Das phosphor=

x) 20,53,57,58)

ständige Multipllett wird in diesem Fall recht kompliziert, da es von dem Tripllett des Aethylaluminiumrestes überlagert wird. Durch die konsequente Anwendung eines Auflösungsschemas für A_3B_2X -Multipllett-signale kann auch hier das darübergelagerte Tripllett leicht aussortiert werden.

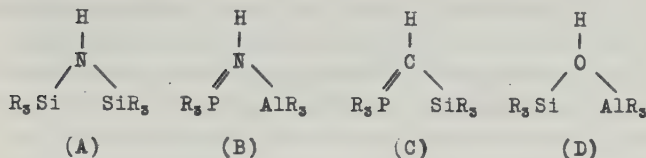
Es fällt auf, daß die Signale der phosphorständigen Aethylgruppen und des NH-Protons durch die Komplexbildung beträchtlich nach niederen Feldern verlagert werden, während gleichzeitig die Kopplungskonstanten $J(^1H-C-^{31}P)$ und $J(^1H-C-C-^{31}P)$ etwas aufgeweitet erscheinen. (Die Kopplungskonstante $J(^1H-^{13}C-M)$ konnte nur im Fall der Verbindung VII mit Sicherheit zugeordnet werden.) Diese Veränderungen nehmen mit abnehmender Acceptorstärke der Trimethylmetallgruppe ($Al > Ga > In$) systematisch ab. Durch die Aufweitung der Kopplungskonstanten, die ebenfalls proportional zur Acceptorstärke zu sein scheint, kann auf eine gewisse Umhybridisierung der Phosphoratome im Sinne zunehmender s-Anteile in den auf die Kohlenstoffatome gerichteten Orbitalen geschlossen werden. Dies entspricht einer Zunahme der Elektronegativität des Stickstoffatoms, wie sie den positiven Formalladungen in den folgenden mesomeren Grenzformeln zukommt.



e) Isosteriebeziehungen

Die Verbindungen VI - VIII (B) stellen Isostere zu den Organodisilazanen ⁵⁹⁾ (A) und den organosilyl-

substituierten Phosphinalkylenen (C) dar:⁶⁰⁾



In diese Reihe isosterer Verbindungen gehören formal auch die bisher unbekannten (1:1)-Komplexe von Aluminiumtrialkylen mit Trialkylsilanolen (D). Diese Addukte sind, offenbar wegen der zu großen Acidität der OH-Wasserstoffatome, instabil und zerfallen spontan unter Alkanabspaltung und Bildung von Heterosiloxanen. Die stark reduzierte Acidität der NH-Wasserstoffatome in (B) sichert diesen Komplexen wenigstens einen begrenzten Existenzbereich. Verbindungen des Typs A und C sind dagegen von vergleichsweise hoher Stabilität, die hier vor allem auf der deutlich verringerten Polarität der Si-C-Bindungen beruht.

Heterosilazane $\text{R}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{MR}_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) und Organometall-phosphinmethylene $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{MR}_3$, die Isosteren von IX und X, sind bisher kaum bekannt, so daß sich hier ein Vergleich schon von selbst verbietet.

Auf analoge Umsetzungen von Metallalkylen mit Triorganophosphinoxiden^{58,61)}, Diorganosulfoxiden⁶¹⁾, Triorganosilyl(-germanyl-)-triorganophosphinimiden^{x)}, Triorganosilanolen⁶²⁾ und Alkoholen⁶²⁻⁶⁴⁾ sei hier nur kurz verwiesen.

x) 31,53)

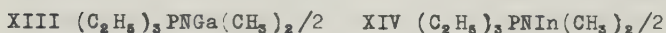
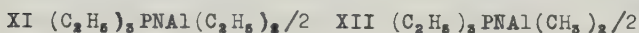
III. N-Dialkylmetall(III)-trialkylphosphinimide

In der Folge haben wir uns der schon mehrfach erwähnten Stoffklasse der Dialkylmetall(III)-trialkylphosphinimide zugewendet. Ergebnisse früherer Untersuchungen an Organo-heterosiloxanen ¹⁾ ermunterten uns, unsere Untersuchungen über metallorganisch substituierte Phosphinimine auch auf diesen Verbindungstyp auszudehnen. Nachdem Versuche mit dem leicht zu handhabenden Triphenylphosphinimin erfolgreich verlaufen waren ⁴⁰⁾, sollte nun eine Reihe aliphatischer Vertreter dieser Stoffklasse dargestellt werden. Es ist uns gelungen, einen Syntheseweg auszuarbeiten, der in befriedigenden Ausbeuten zu den gewünschten Produkten führt.

a) Darstellung

Wie schon auf S.40 in der Gleichung (47) angedeutet, führt die Reaktion von Trialkylphosphiniminen mit Metalltrialkylen (über die Zwischenstufe eines (1:1)-Komplexes) ohne Schwierigkeiten zu Dialkylmetall(III)-trialkylphosphinimiden. Diese Umsetzungen haben wir zur Darstellung einiger Vertreter dieser Reihe erprobt und in allen Fällen bestätigt gefunden. Dazu wurde zum Beispiel zu einer Lösung von Triäthylphosphinimin in Diäthyläther eine stöchiometrische Menge eines Trialkylmetall(III)-ätherats bei Zimmertemperatur zugegeben. In der Regel setzte sofort unter Erwärmen eine recht lebhafte Gasentwicklung ein. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein fester weißer Rückstand. Bei der anschließenden Feststoffdestillation im Quecksilberpumpenvakuum trat meist unter teilweisem Schmelzen der Substanz nochmals eine heftige Gasentwicklung auf. In der Folge

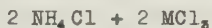
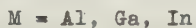
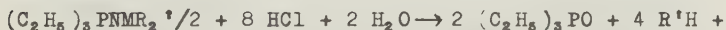
wurde die Substanz abermals fest und erst bei einer Oelbadtemperatur von ca. 150 °C konnte endgültiges Schmelzen und alsbaldige Destillation beobachtet werden. Es ist daraus zu folgern, daß die Bildung der gewünschten Produkte dem Schema der Gleichungen (46) und (47) unterliegt. Auf diese Weise konnten in guten Ausbeuten die Verbindungen XI - XIV hergestellt werden.



b) Physikalische und chemische Eigenschaften

Es handelt sich bei den Verbindungen XI - XIV in allen Fällen um weiße kristalline, aber destillierbare Festkörper, die an feuchter Luft stark nach Ammoniak riechen und unter Nebelbildung aufschäumen und zerfließen. Bei der Totalhydrolyse mit halbkonzentrierter Salzsäure zerfallen die Substanzen rasch unter der Bildung von Triäthylphosphinoxid, Ammoniumchlorid, Metall(III)chlorid und Alkan.

(48)



Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanzen, die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen sowie Elementar- und Metallanalysen sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Tab. 10: Eigenschaften und Analysenwerte von
N-Dialkylmetall(III)-triäthylphosphinimiden.

	XI	XII	XIII	XIV
Fp °C	104-107	138-140	100-103	83-85
Kp °C/mm	195-8/0,02	160-5/0,02	172/0,02	192/0,02
Molgewicht				
ber.	434,54	378,44	463,19	554,12
gef.	423	374	452	535
Analysen %				
C	55,32	50,79	41,43	34,65
ber. H	11,51	11,09	9,27	7,59
N	6,45	7,40	6,04	5,05
M	12,42	14,36	30,04	41,50
gef. C	54,78	49,65	41,75	34,37
H	11,40	11,60	8,89	7,45
N	6,09	7,20	6,10	5,10
M	13,01	14,23	29,88	40,72

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen, kryoskopisch in Benzol durchgeführt, weisen den Verbindungen eindeutig dimeren Charakter zu. Die dimeren Moleküle weisen, ersichtlich aus den hohen Schmelzpunktwerten sowie aus der unvermutet hohen thermischen Belastbarkeit, eine große thermische Stabilität auf. Diese Befunde werden bei koordinationsstabilisierten Verbindungen dieses Typs allgemein festgestellt.¹⁾

c) Infrarotspektren

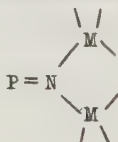
Die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Diese

Spektren wurden von den Verbindungen XI - XIV in feinen Nujolsuspensionen zwischen Kaliumbromidfenstern im Bereich von 4000-400 cm^{-1} aufgenommen.

Tab. 11: IR-Spektren der N-Dialkylmetall(III)-triäthylphosphinimide

[cm^{-1}]				
XI	XII	XIII	XIV	Zuordnung
1280 m	1285 s	1280 m	1280 ss	$\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$
1262 m	1262 s	1260 m	1260 ss	
1225 m	1225 m			$\text{CH}_2\text{-wag.}$
1180 m	1175 s	1170 w	1145 s	$\delta \text{CH}_3\text{M} +$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Al}$
		1148 s	1110 S	M
1125 ss	1125 ss	1100 m	1120 ss	$\text{P}=\text{N}$ M
1055 w	1055 w	1050 w		$\nu(\text{C-C})\text{P}$
1045 w	1045 w	1040 w	1045 w	
1028 s	1030 s	1025 m	1020 m	$\nu(\text{C-C})$
1010 w	1010 w	1005 w	1005 S	$\nu(\text{C-C})\text{P}$
992 m	992 w	990 S	990 w	
		975 w	980 S	
945 s				$\nu(\text{C-C})\text{Al}$
915 s				
790 ss	790 ss	785 m	780 ss	$\delta (\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{P}$
760 ss	760 ss	765 m	760 ss	
722 ss	725 ss	745 S	735 m	νPC_3
		725 m	720 m	
		705 w		
680 S	680 s	665 w	675 s	$\delta \text{CH}_3\text{M} +$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{Al} +$
645 s	645 s	650 S	660 S	
620 S	625 w	630 w	625 w	νPC_3
	565 S	585 s	585 S	νMC_2
	535 w	535 w	540 ss	
		515 w	475 s	
	455 w	435 w	465 s	
	440 s		430 s	

Die Zuordnung der recht bandenarmen Spektren bereitete in der Regel nur wenig Schwierigkeiten, da eine ziemlich große Menge an Vergleichsmaterial vorhanden war.^{53,55,56,64)} Bei einer vergleichenden Betrachtung fällt auf, daß die Veränderungen in Abhängigkeit vom Metallatom ($M = Al, Ga, In$) bei den phosphorständigen Äthylgruppen recht klein sind. Auch die charakteristischen Metall-Methyl Deformations- und Pendelschwingungen weisen kaum eine gesetzmäßige Abhängigkeit auf. Von besonderem Interesse ist die Lage der Absorptionsbande der Valenzschwingung der $P=N$ -Brücke in Abhängigkeit vom Metallatom.



Diese Bande ist bei allen metallorganischen Phosphinimiden gut zuzuordnen, zumal sie in charakteristischer Weise meist sehr intensiv und breit auftritt. In der Tabelle 11 erkennt man, daß sie beim Uebergang von XI und XII (Al) nach XIII (Ga) und XIV (In) nur wenig verändert wird. Eine Aufspaltung bei der Galliumverbindung XIII kompliziert den Sachverhalt, zeigt aber keine prinzipiellen Veränderungen an. Daraus ist zu schließen, daß die $P=N$ -Bindung in den Ringsystemen XI - XIV recht unempfindlich ist gegen Veränderungen am Heteroatom. Bei den isosteren Heterosiloxanen traten weit deutlichere Effekte auf.⁶⁷⁾ Sie geben Hinweise auf die geringere Bindungsordnung der $Si-O$ -relativ zur $P=N$ -Bindung.

νPNM_2	$\nu SiOM_2$	$[cm^{-1}]$
$(C_2H_5)_3PNAl(CH_3)_2/2$	1125	823 $(CH_3)_3SiOAl(CH_3)_2/2$
$(C_2H_5)_3PNGa(CH_3)_2/2$	1148 1100	869 $(CH_3)_3SiOGa(CH_3)_2/2$
$(C_2H_5)_3PNIn(CH_3)_2/2$	1120	901 $(CH_3)_3SiOIn(CH_3)_2/2$

d) Protonenresonanzspektren

Von den Verbindungen XI - XIV sind in ca. 10 %-igen Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und mit Tetramethylsilan als internem Standard bei einer Meßtemperatur von 30-35 °C hochauflösende Protonenresonanzspektren aufgenommen worden. Die gefundenen Werte für die chemischen Verschiebungen und für die Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 12 wiedergegeben.

Tab. 12: ^1H -NMR-Spektren der N-Dialkylmetall(III)-triäthylphosphinimide
[Hz]

	XI	XII	XIII	XIV
$\delta(\text{CH}_3)_\text{M}$		+ 65,5	+ 39,5	+ 33,0
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_2)_\text{M}$	- 57,0			
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_2)_\text{M}$	+ 22,5			
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_2)_\text{P}$	- 66,5	- 65,0	- 64,0	- 65,0
$\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_2)_\text{P}$	- 100,5	- 96,5	- 91,0	- 89,0
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	11,5	11,5	10,5	10,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})$	16,5	16,0	16,5	16,0
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})_\text{M}$	8,0			
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})_\text{P}$	7,5	7,5	7,5	7,5
Integralverhältnis				
ber.	5,25:1 a)	2,50:1	2,50:1	2,50:1
gef.	5,35:1	2,53:1	2,50:1	2,52:1

a) Das Flächenverhältnis für XI wurde extrapoliert.

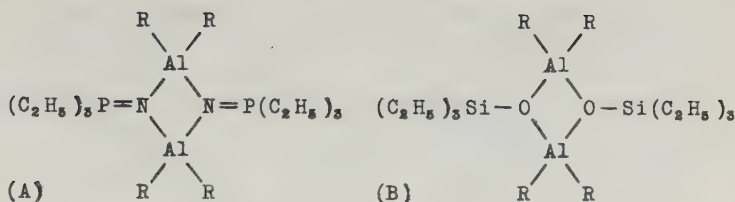
(s.S.48)

Die Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-^{13}\text{C}-\text{M})$ waren in allen Fällen zu intensivitätsschwach, um mit Sicherheit

gemessen werden zu können. Die Zuordnung der Signale bereitete keine nennenswerten Schwierigkeiten und wurde in der gleichen Weise, wie bereits auf S.49 beschrieben, durchgeführt. Auch hier stimmen Anzahl, Multiplizität und Integralverhältnis der Signale mit der geforderten Zusammensetzung der Verbindungen gut überein. Wie aus der Tabelle 12 ersichtlich, zeigen die gemessenen Daten sehr geringe Unterschiede, die eine sichere Interpretation problematisch erscheinen lassen. Die Signalverschiebungen (CH_3)M der metallständigen Methylgruppen in Abhängigkeit vom Metallatom entsprechen denen bei den Metalltrialkylen und ihren funktionellen Derivaten. Es werden bei den Al-Verbindungen die größten, bei den In-Verbindungen die kleinsten chemischen Verschiebungen gefunden. Von besonderem Interesse ist die Veränderung der Abschirmung der phosphorständigen Äthylprotonen bei der Substitution von Al gegen Ga bzw. In. Die sehr kleine positive Verschiebung von -66,5 Hz bei Al zu - 65,0 Hz bei In für die Methylgruppen geben nur eine vage Andeutung für eine Abnahme der Acceptorstärke der Metallatome im Sinne $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$. Der Umstand, daß bei den zur Diskussion stehenden Kopplungskonstanten die realen Veränderungen und die Fehlergrenze der Messungen in der gleichen Größenordnung liegen, läßt ebenfalls keine Aussagen über die relative Elektronenverteilung in den betreffenden Systemen zu.

e) Isosteriebeziehungen

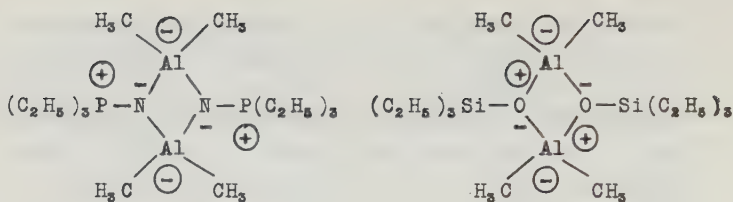
Die dimeren N-Dialkylmetall(III)-triäthylphosphinimide (A) stehen in klarer Isosteriebeziehung zu den dimeren O-Dialkylmetall(III)-triäthylsilanolaten (B),



von denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit besonders das O-Dimethylaluminium-triäthylsilanolat zu Vergleichszwecken herangezogen werden muß.⁶⁸⁾ Eine Besprechung der vollständig methylsubstituierten Derivate dieser beiden Systeme, von denen inzwischen alle Vertreter synthetisiert worden sind,^{31,67)} ist Bestandteil einer anderen Arbeit, in der auch röntgenographische Daten für das N-Dimethylaluminium-trimethylphosphinimid berücksichtigt werden. An dieser Stelle soll sich der Vergleich der beiden Systeme A und B auf die physikalischen Konstanten beschränken.

	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNA}(\text{CH}_3)_2/2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOAl}(\text{CH}_3)_2/2$
Fp °C	138-140	14-16
Kp °C/mm	160-165/0,02	110-114/1
Molgewicht		
ber.	378,44	377
gef.	374	393

Aus der recht drastischen Abnahme des Schmelz- und Siedepunktes kann geschlossen werden, daß der polare Charakter bei den Verbindungen (A) stärker ausgeprägt ist als bei (B). Dies entspricht der unterschiedlichen Verteilung der Formalladungen in den wichtigsten Grenzformeln:



Die Molekulargewichtsbestimmungen weisen beiden Verbindungen einen dimeren Charakter zu. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, daß beide isosteren Verbindungen nach dem gleichen Strukturprinzip aufgebaut sind und damit ein planares Grundgerüst mit einem Vierringsystem besitzen, dessen Methylgruppen an den Aluminiumatomen symmetrisch ober- und unterhalb dieser Ebene liegen, während die Lage der Äethylgruppen am Phosphor bzw. Silicium den Tetraedern der Phosphor- und Siliciumatome entspricht. Diese Struktur ist bisher nur für das O-Dimethylaluminium-trimethylsilanolat und für das Trimethylsiloxo-aluminiumdibromid bewiesen.^{65,66} Sie kann jedoch mit einiger Berechtigung auf das O-Dimethylaluminium-triäthylsilanolat übertragen werden. Sollte die Röntgenstrukturanalyse von N-Dimethylaluminium-trimethylphosphinimid die von uns erwarteten Ergebnisse zeigen, so wäre es möglich, auch die entsprechenden N-Dimethylmetall(III)-triäthylphosphinimide in dieses Strukturschema einzuordnen, für das ein Vorschlag in der Figur 1 gegeben wird:

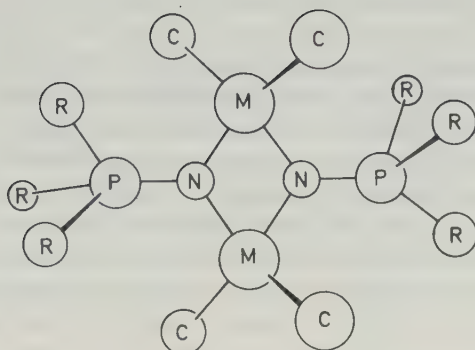


Fig.1
M = Al, Ga, In R = CH₃, C₂H₅

Fig. 1: N-Dialkylmetall(III)-triäthylphosphinimide

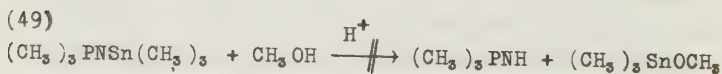
Diese Struktur beinhaltet eine Atomanordnung, die wegen der Planarität der Valenzen an den Stickstoffatomen optimale Verhältnisse für die Ausbildung von (p→d) π-Mehrfachbindungsanteilen schafft. Wir glauben, daß diese Stabilisierungsmöglichkeit für die hohe Bildungstendenz und die große Beständigkeit der Verbindungen mitverantwortlich zu machen ist.

IV. Trimethylphosphinimin

In einer früheren Arbeit ²⁰⁾ war die Darstellung von Trimethylphosphinimin Gegenstand zahlreicher Versuche. Es ist uns damals jedoch nicht gelungen, einen Syntheseweg auszuarbeiten. Hier werden zunächst weitere erfolglose Versuche kurz beschrieben, deren Konzept solange variiert wurde, bis das Ziel schließlich doch erreicht werden konnte.

a) Methanolyse von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid

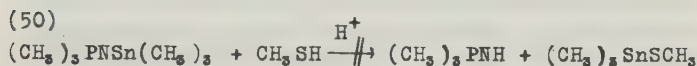
Kürzlich wurde in unserem Arbeitskreis die Beobachtung gemacht, daß die Sn—N-Bindung in N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid verglichen mit der Si—N-Bindung in N-Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid nur schwach ist, so daß sie leicht einer heterolytischen Spaltung unterliegt.³¹⁾ Diese Tatsache versuchten wir für die Synthese von Trimethylphosphinimin nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid nach dem auf S.26 beschriebenen Verfahren hergestellt. Um das von Birkofer et al.¹⁹⁾ bei N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden angewendete Verfahren auf das N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid zu übertragen, setzten wir eine kleine Menge des Phosphinimids mit wasserfreiem Methanol und wenigen Tropfen konz. H₂SO₄ um. Nach Abziehen des überschüssigen Methanols hinterblieb eine weiße kristalline Substanz, die stark nach Ammoniak roch und sich bei ca. 120 °C im Oelpumpenvakuum nur zum geringen Teil sublimieren ließ. Bei der Untersuchung stellte sich heraus, daß es sich zum größten Teil um Trimethylphosphinoxid handelte. Es wird angenommen, daß auch hier die Reaktion den von W.T.Rave et al.²²⁾ aufgeklärten anderen Verlauf nimmt und nicht der folgenden Gleichung entspricht:



b) Thiolyse von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid mit Methylmercaptan

Um die bei der Methanolyse offenbar ungünstige Gleich-

gewichtslage in eine für das gewünschte Trimethylphosphinin günstige Richtung zu verschieben, wurde in der Folge an Stelle von Methanol auch Methylmercaptan eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Menge Methylmercaptan auskondensiert und nach Ansäuern mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 aus einem Kühltropftrichter dem N-Trimethylstannyltrimethylphosphinimid zugesetzt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile in der Kälte konnte fast alles eingesetzte Phosphinimid unverändert zurückgewonnen werden.



Das Mißlingen dieser Umsetzung war damit offensichtlich.

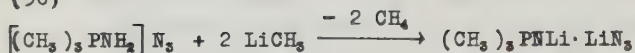
c) Umsetzung von Trimethylphosphinimonium-azid mit Natrium in flüssigem Ammoniak

Entscheidend für das Gelingen der Synthese von Trimethylphosphinin war die Beobachtung, daß Triäthylphosphinin in benzolischer Lösung mit metallischem Natrium, auch bei längerem Erhitzen unter Rückfluß, nicht merklich reagiert.



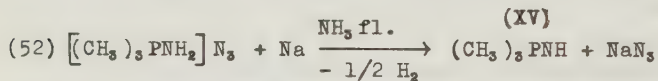
Dazu kam der Befund, daß Trimethylphosphinimoniumazid mit Lithiummethyl unter Methanabspaltung zum beschriebenen Komplex von Lithium-trimethylphosphinimid mit Lithiumazid führt, wobei die intermediäre Bildung von Trimethylphosphinin angenommen werden muß.

(36)



Wenn es möglich war, Phosphinimoniumsalze mit einem anderen Reduktionsmittel nur einmal und nicht vollständig zu deprotonieren, so mußte diese Reaktion einen Weg zum freien Trimethylphosphinimin eröffnen. Hierfür bot sich aber nun elementares Natrium in flüssigem Ammoniak an.

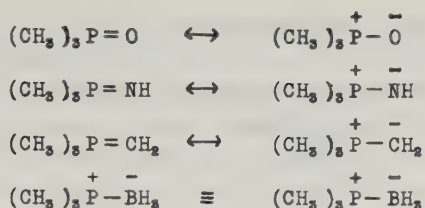
Wir setzten eine Menge sehr gut getrockneten Trimethylphosphinimonium-azids mit metallischem Natrium in flüssigem Ammoniak um. Beide Komponenten sind in diesem Lösungsmittel sehr gut löslich. Unter heftiger Gasentwicklung (H_2 und NH_3) bildet sich bei vorsichtiger Reaktionsführung in guter Ausbeute das gewünschte Trimethylphosphinimin,



das nach Abdampfen des Ammoniaks leicht durch Extraktion mit wasserfreiem Benzol vom anhaftenden NaN_3 abgetrennt werden kann. Die endgültige Reinigung geschieht nach Abdestillieren des Benzols durch Sublimation (langsames Aufheizen im Ölpumpenvakuum) oder Destillation (rasches Aufheizen).

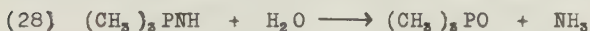
2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Trimethylphosphinimin, ein wichtiges Glied einer Reihe isosterer Verbindungen, vervollständigt die Klasse, von der lange Zeit nur die beiden "Eckpfeiler", nämlich Trimethylphosphinoxid und Trimethylphosphinboran bekannt waren:



Trimethylphosphinmethylen wurde kürzlich ebenfalls in unserem Arbeitskreis synthetisiert.⁶⁹⁾

Die ersten drei Glieder der Reihe lassen sich durch mesomere Grenzformeln, denen jedoch recht unterschiedliches Gewicht beigemessen werden muß, repräsentieren. Beim Trimethylphosphinoxid überwiegt mit Sicherheit die Ylenform, während beim Trimethylphosphinmethylen die Ylidform dominieren dürfte. Das Trimethylphosphinimin nimmt vermutlich eine Mittelstellung ein. Es stellt eine äußerst feuchtigkeitsempfindliche Substanz dar, die an feuchter Luft Nebel bildet und mit Wasser in stark exothermer Reaktion unter Bildung von Trimethylphosphinoxid und Ammoniak zerfällt.



Bei Zimmertemperatur ist sie in geschlossenen Gefäßen unbegrenzt haltbar, sublimiert jedoch langsam an alle kälteren Gefäßteile. Die Molekulargewichtsbestimmung, kryoskopisch in Benzol ausgeführt, weist der Verbindung in Lösung monomeren Molekülaufbau zu. Die Ergebnisse der Totalanalyse sichern die Zusammensetzung.



Fp °C	Kp °C/mm	Molgewicht	C	H	N	P
59-60	70/1	ber. 91,07 gef. 97	ber. 39,65 gef. 40,00	11,09 11,26	15,42 15,27	34,08 33,46

3. Infrarotspektrum

Von der Verbindung XV wurde im Bereich von 4000-400 cm^{-1} ein IR-Spektrum aufgenommen. Die Zuordnung des bandenarmen Spektrums bereitet wenig Schwierigkeit, da es mit dem Spektrum des Trimethylphosphinoxids sehr gut vergleichbar ist. Der Uebersichtlichkeit halber werden in der Tabelle 13 beide Spektren aufgeführt.

Tab. 13: IR-Spektren von Trimethylphosphinimin und Trimethylphosphinoxid

[cm^{-1}]		
$(\text{CH}_3)_3\text{PNH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	Zuordnung
3460 s		$\checkmark$ NH ----- Nujol -----
1305 S	1308 S	δ CH_3P
1290 ss	1285 ss	
1170 ss	1150 ss	$\checkmark$ PN, PO
1090 ss		δ NH
950 ss	950 ss	ρ CH_3P
865 ss	865 ss	
745 ss	745 ss	
722 m		$\checkmark$ PC_3
660 w	665 w	

Aus der Tabelle 13 ist ersichtlich, daß die Lagen der P- CH_3 -Schwingungen innerhalb der Meßgenauigkeit konstant sind. Unterschiede zeigen sich nur in der Lage der P-O- und P=N-Valenzschwingung. Die Zuordnung der NH-Deformationsschwingung in diesem Bereich erscheint nicht sicher. Weitere

Parallelen ergeben sich beim Spektrum des Trimethylphosphinmethylen.⁶⁹⁾

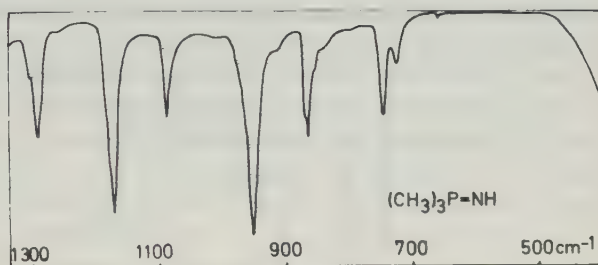


Abb. 8: IR-Spektrum von Trimethylphosphinimin

4. Protonenresonanzspektrum

Das ^1H -NMR-Spektrum des Trimethylphosphinimins wurde in einer ca. 10 %-igen benzolischen Lösung gegen Tetramethylsilan als externem Standard aufgenommen. Die Werte für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstante betragen:

$$\begin{aligned}\delta(\text{CH}_3)_\text{P} &= -27,0 \text{ Hz} \\ \delta(\text{NH}) &= +41,5 \text{ Hz} \\ J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P}) &= 12,5 \text{ Hz}\end{aligned}$$

Das Spektrum weist drei scharfe Signale auf, von denen zwei bei niedrigen Feldern ein Dublett bilden und den phosphorständigen Methylgruppen zugeordnet werden. Das Signal des N-ständigen Wasserstoffatoms erscheint stark verbreitert bei höheren Feldstärken. Eine Signalaufspaltung wird nicht beobachtet. Wir machen auch hier (S.49) Austauschprozesse und Quadrupolaufspaltung für das Ausbleiben der Kopplung

verantwortlich. Trimethylphosphinimin reagiert außerordentlich heftig mit Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von schwarzbraunen harzigen Produkten. Daher beschränkten wir uns auf die Spektren in benzolischen Lösungen.

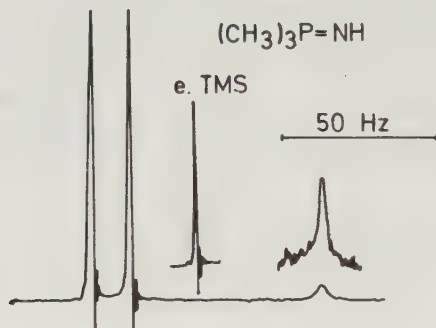


Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum von Trimethylphosphinimin

Durch die erfolgreiche Synthese von Trimethylphosphinimin war es uns nun möglich, auch eine Reihe weiterer N-Organometall-trimethylphosphinimide bequem darzustellen. Darüber wird auf den restlichen Seiten dieser Arbeit berichtet.

V. N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide

In Fortführung unserer Arbeiten an Systemen von organometall-substituierten Trialkylphosphinimininen begannen wir mit der Untersuchung der Reaktion von Metallorganylanen der Elemente der zweiten Nebengruppe des PSE mit Trialkylphosphinimininen. Es war bekannt, daß durch Umsetzung von Dimethylzink bzw. -cadmium

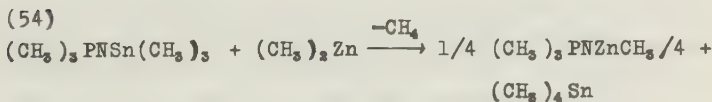
mit Trimethylsilanol unter Methanentwicklung in hohen Ausbeuten die tetrameren O-Methylmetall(II)-trimethylsilanolate entstehen.⁷⁰⁾ Auf Grund der gefundenen Ergebnisse wird für diese Produkte eine Cubanstruktur diskutiert, die durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert zu sein scheint.⁷¹⁾ Auch für das tetramere Methoxy-zinkmethyl wurde eine solche Struktur vorgeschlagen und bewiesen.⁷²⁾ Wir erhofften, bei der Umsetzung von Metall(II)-organyle mit Trialkylphosphinimininen zu ähnlichen Ergebnissen zu gelangen.

1. Darstellung

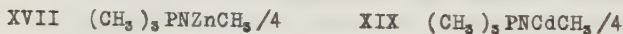
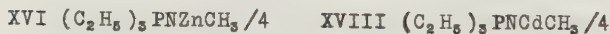
Zur Synthese der N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide wandten wir hauptsächlich das einfache Reaktionsprinzip der Umsetzung von Dimethylmetallverbindungen mit freien Trialkylphosphinimininen an.



Im Falle des N-Methylzink-trimethylphosphinimids wollten wir darüber hinaus einen Beweis für die allgemeine Anwendbarkeit der heterolytischen Spaltung der Sn-N-Bindung von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid mit Metallalkylen zur Synthese von Alkylmetall-trimethylphosphinimiden erbringen.



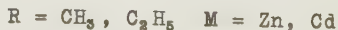
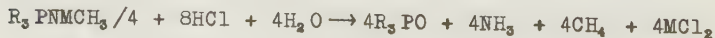
Zu einer Lösung eines Trialkylphosphinimins in Diäthyläther (53) oder von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid im gleichen Lösungsmittel (54), wurde bei Raumtemperatur eine stöchiometrische Menge Dimethylzink bzw. -cadmium, ebenfalls in ätherischer Lösung, zugegeben. Die Reaktionen verliefen (im ersteren Fall unter mäßiger Gasentwicklung) schwach exotherm. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (und des $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$) resultierten farblose feinkristalline Festkörper, die entweder durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden konnten. Auf diese Weise wurden die Verbindungen XVI - XIX erhalten.



2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei den Verbindungen XVI und XVIII handelt es sich um sehr hochschmelzende, farblose und kristalline Festkörper. Dagegen unterliegen die Verbindungen XVII und XIX erst bei sehr hohen Temperaturen einer teilweisen Zersetzung ohne zu schmelzen. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist nur noch schwach ausgeprägt, erst beim Erhitzen mit halbkonzentrierter Salzsäure zerfallen sie zu Trialkylphosphinoxid, Ammoniak und Metall(II)-chlorid.

(48)



Die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen XVI - XIX, die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen sowie der Elementar- und Metallanalysen sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Tab. 14: Eigenschaften, Molekulargewichte und Analysenwerte von N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimiden.

	XVI	XVII	XVIII	XIX
Fp °C	292	---	214-218	---
Zp °C	---	350	---	230
Subl.temp. °C/HV	---	240	---	180
Molgewicht				
ber.	850,32	682,0	1038,4	870,12
gef.	830	669	997	837
Analysen %				
ber. C	39,55	28,15	32,55	22,05
H	8,47	7,04	6,93	5,52
N	6,59	8,22	5,39	6,44
M	30,78	38,37	43,30	51,70
gef. C	39,04	28,71	32,30	22,07
H	8,46	7,20	6,41	5,30
N	6,61	8,29	5,55	5,91
M	31,04	38,06	42,92	50,92

Aus der Tabelle 14 ist ersichtlich, daß die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen ungewöhnlich hohe Werte aufweisen. Dieses ist ein Zeichen für die hohe Stabilität der Molekülstrukturen und die günstige Packung in den Kristallgittern, wie sie besonders bei hochsymmetrischen kompakten Molekülen beobachtet werden kann. Die Werte der Molekulargewichtsbestimmungen, kryoskopisch in Benzol gemessen, liegen in

der Regel viermal so hoch wie die für Monomere berechneten Zahlen. Die Werte für die Elementar- und Metallanalysen stimmen mit den berechneten Zahlen gut überein.

3. Infrarotspektren

Von den Verbindungen XVI - XIX haben wir in feinen Nujolsuspensionen, kapillar zwischen Kaliumbromidscheiben, im Bereich von $4000-400\text{ cm}^{-1}$ Infrarotspektren aufgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengestellt und zugeordnet.

Tab. 15: IR-Spektren der N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide
[cm^{-1}]

XVI	XVII	XVIII	XIX	Zuordnung
1285 ss	1290 s	1275 ss	1300 s	$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)\text{P}$
1270 S	1280 s	1265 S	1285 ss	
1170 S		1175 S	1180 w	$\delta\text{CH}_3\text{M}$
1150 ss	1150 S	1150 S	1150 w	
1085 ss	1090 ss	1080 ss	1090 ss	$\nu\text{P}=\text{N}$
1045 w	1055 m	1045 S		$\nu(\text{C}-\text{C})\text{P}$
1035 w		1035 S		
1005 m		1005 w		$\nu(\text{C}-\text{C})$
985 m		985 m		
	930 ss	915 m	930 ss	$\rho\text{CH}_3\text{P}$
	850 ss	810 S	850 ss	
770 ss		770 ss		$\rho(\text{CH}_3, \text{CH}_2)\text{P}$
758 ss		760 ss		
740 m		740 w		
715 s		710 w		

Tab. 15: (Fortsetzung)

XVI	XVII	XVIII	XIX	Zuordnung
	720 ss ---		720 ss 660 S	ν PC_3
680 w 660 S		655 S		ν CH_3M
635 ss	625 ss	630 ss	630 ss	
530 s	530 S			ν MC
490 ss	490 ss	475 m	---	
		445 m	450 ss	

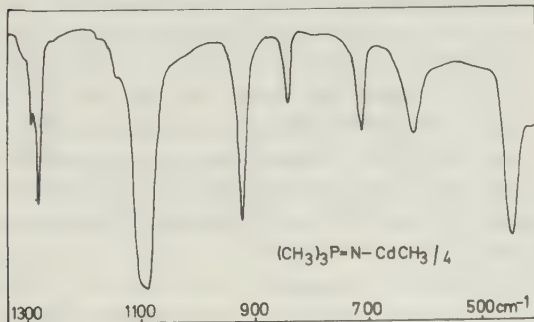
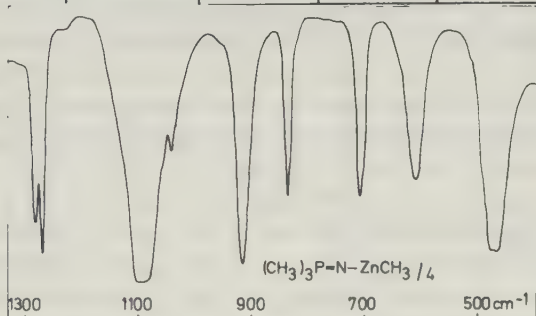


Abb. 10-11: IR-Spektren von N-Methylmetall(II)-
trimethylphosphinimiden

Die Zuordnung der meisten Banden in den Spektren der N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide gestaltete sich recht einfach und kann aus den mehrfach erwähnten Gründen, zumindest im Bereich von $4000-700\text{ cm}^{-1}$, als sicher angesehen werden. Schon die geringe Anzahl der Absorptionsbanden, besonders bei den Verbindungen XVII und XIX, erlaubt Rückschlüsse auf eine hohe Symmetrie der Moleküle. Wie nicht anders zu erwarten, haben die organischen Reste an den Phosphoratomen kaum einen Einfluß auf die Lage der charakteristischen Schwingungen des Grundskeletts. Auch der Masseneffekt der Heteroatome M spielt in diesen Systemen kaum eine Rolle mehr, was an der Lagekonstanz der $P=N$ -Valenzschwingung festzustellen ist.

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit den isosteren Heterosiloxanen von Zink und Cadmium nützlich.

$\nu_{P=N} [\text{cm}^{-1}]$ Si-O ν			
$(\text{CH}_3)_3\text{PNZnCH}_3/4$	1090	862	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOZnCH}_3/4$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNZnCH}_3/4$	1085	862	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOZnCH}_3/4$
$(\text{CH}_3)_3\text{PNCdCH}_3/4$	1090	869	$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCdCH}_3/4$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNCdCH}_3/4$	1080		

Es zeigt sich, daß auch dort die $\nu_{P=N}$ entsprechende $\nu_{\text{Si-O}}$ -Bande vom Metallatom fast unabhängig ist. Dies gilt aber natürlich nicht für ν_{ZnC} und ν_{CdC} . Die Lage der $M-C$ -Valenzschwingung verschiebt sich beim Uebergang von $M = \text{Zn}$ nach $M = \text{Cd}$ deutlich nach längeren Wellen. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß die Lage der $M-C$ -Valenzschwingung eine deutliche Abhängigkeit vom anderen an das Metallatom gebundenen Liganden aufweist. Dies sei am Beispiel einiger tetramerer Organozinkverbindungen verdeutlicht. Die folgende Uebersicht zeigt als Beispiele

Methoxyzink-methyl, O-Methylzink-trimethyl(triäthyl)-silanolat und N-Methylzink-trimethyl(triäthyl)phosphinimid. Als Vergleichsmolekül dient Dimethylzink.

	$\nu \text{ZnC} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn} \text{ }^{72)}$	615
$(\text{CH}_3\text{O})\text{ZnCH}_3/4 \text{ }^{72)}$	546
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOZnCH}_3/4 \text{ }^{70)}$	541
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOZnCH}_3/4$	541
$(\text{CH}_3)_3\text{PNZnCH}_3/4$	490
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNZnCH}_3/4$	490

4. Protonenresonanzspektren

Von den Verbindungen XVI und XVIII wurden an ca. 10 %-igen Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und mit Tetramethylsilan als internem Standard hochauflösende Kernresonanzspektren aufgenommen. Die Verbindungen XVII und XIX ließen sich auf diese Weise wegen zu geringer Löslichkeit nicht vermessen. Hier mußte in benzolischen Lösungen gearbeitet werden. Tetramethylsilan diente hier als externer Standard. Die Werte für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 16 zusammengestellt.

Tab. 16: ^1H -NMR-Spektren der N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide [Hz]

	XVI	XVII	XVIII	XIX
$\delta(\text{CH}_3)\text{M}$	+ 66,5	+ 67,0	+ 57,5	+ 49,0
$\delta(\text{CH}_3)\text{P}$		- 38,5		- 37,5
$\delta(\underline{\text{CH}_3}, \text{CH}_2)\text{P}$	- 64,0		- 64,5	
$\delta(\text{CH}_3, \underline{\text{CH}_2})\text{P}$	- 98,0		- 93,5	

Tab. 16: (Fortsetzung)

	XVI	XVII	XVIII	XIX
$J(^1\text{H-C-C-}^{31}\text{P})$	16,0		16,0	
$J(^1\text{H-C-}^{31}\text{P})$	11,5	12,5	11,5	12,0
$J(^1\text{H-C-C-}^1\text{H})$	7,5		7,5	
$J(^1\text{H-C-}^{111}\text{Cd})$			58,0	59,5
$J(^1\text{H-C-}^{113}\text{Cd})$			62,0	62,5
Integral= verhältnis				
ber.	5,00:1	3,00:1	5,00:1	3,00:1
gef.	4,95:1	3,00:1	5,10:1	2,97:1

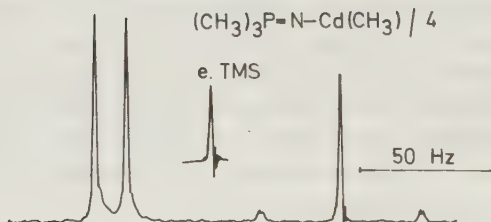


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum von N-Methylcadmium-trimethylphosphinimid

Aus der Tabelle 16 erkennt man, daß in allen Fällen Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnis der Signale für die geforderte Zusammensetzung der Verbindungen

sprechen. Eine Diskussion der kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse stößt auf einige Schwierigkeiten, da die Meßdaten von XVII und XIX nicht in vollem Maße mitberücksichtigt werden können.

Erwartungsgemäß zeigt die positive chemische Verschiebung der Methylgruppe am Metallatom beim Zn den größten Wert. Die Signale für die chemischen Verschiebungen der phosphorständigen Äethylgruppen bei XVI und XVIII weisen eine deutliche Verlagerung nach niedrigen Feldern in Abhängigkeit vom Metallatom (Zn Cd) auf. Dieser Effekt beschränkt sich nicht nur auf die Zn(Cd)-silanolate und -phosphinimide, sondern hat Parallelen bei den Al(Ga,In)-silanolaten und -phosphinimiden (S.58).

Das Signal der Methylgruppe an den Cd-Atomen ist von Satelliten der $^{111},^{113}\text{Cd}$ -Isotope begleitet, die den Kernspin $1/2$ haben. Es fällt auf, daß deren Kopplungskonstanten sehr klein sind gegenüber denjenigen der entsprechenden O-Methylcadmium-trimethylsilanolate. Eine Gegenüberstellung verdeutlicht dieses.

	$J(^1\text{H}-\text{C}-^{111}\text{Cd})$	$J(^1\text{H}-\text{C}-^{113}\text{Cd})$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_3\text{PNCdCH}_3/4$	59,5	62,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCdCH}_3/4$	80,5	84,0

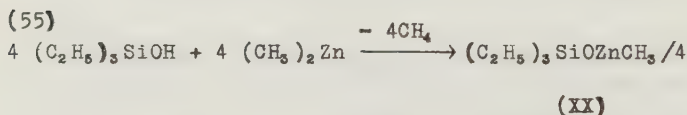
Es liegt nahe, für diesen Befund eine unterschiedliche Hybridisierung der Metallorbitale als Begründung anzunehmen. Bei höheren kovalenten Anteilen in den M-N-Bindungen relativ zu den M-O-Bindungen sollten die s-Anteile in den auf die C-Atome gerichteten Orbitalen für den ersteren Fall kleiner sein als für den zweiten. Eine solche Rehybridisierung

$sp, sp, p, p \rightarrow sp^3$ oder $s, p, p, p \rightarrow sp^3$ würde der Abstufung der Kopplungskonstanten Rechnung tragen.

5. Isosteriebeziehungen

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen schließen wir für XVI - XIX auf eine symmetrische Struktur vom Cuban-typ, wie sie für die isosteren Zink- und Cadmiumsilanolate bereits nachgewiesen wurde.⁷¹⁾

Zur Bestätigung unserer Annahme durch ein vermehrtes Vergleichsmaterial haben wir auch ein Methylzink-triäthylsilanolat, das Isostere des XVI, synthetisiert. Diese Verbindung XX wurde aus Triäthylsilanol und Dimethylzink erhalten.



Die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und die Auswertung des IR- und ¹H-NMR-Spektrums entsprachen vollkommen den Erwartungen.

Von dieser Substanz und dem isosteren N-Methylzink-triäthylphosphinimid wurden jeweils die Debye-Scherrer-Pulverdiagramme aufgenommen. Die qualitative Auswertung reichte aus, um unsere Vermutung zu bestätigen, daß Kristalle von O-Methylzink-triäthylsilanolat und N-Methylzink-triäthylphosphinimid isomorph sind.

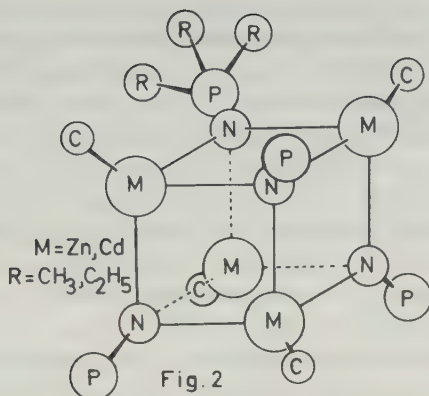


Fig. 2: N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide

VI. N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkylphosphinimide

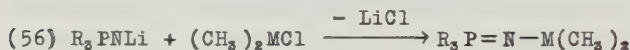
Zur Abrundung unserer Kenntnisse über organometall-substituierte Phosphinimine wendeten wir uns abschließend auch noch den organometalloid-substituierten Derivaten zu. Damit sollte der Tatsache Rechnung getragen werden, daß die Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen bekanntlich nicht scharf zu ziehen ist.

Aussicht auf Erfolg schien uns vor allem bei den Verbindungen des Phosphors und Arsens gegeben.

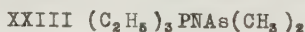
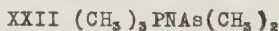
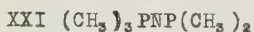
1. Darstellung

Die Synthese der N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkylphosphinimide gelang nach dem einfachen Prinzip der Umsetzung von Lithium-trialkylphosphinimiden mit Dimethylchlorphosphin bzw. -arsin. Zu diesem Zweck

bereiteten wir uns eine ätherische oder benzolische Lösung von Lithium-trialkylphosphinimid. Im Eintopfverfahren setzten wir dann bei Zimmertemperatur die entsprechende Menge Dimethylchlorphosphin bzw. -arsin zu. Unter schwach exothermer Reaktion fiel sofort ein weißer Niederschlag von Lithiumchlorid aus.



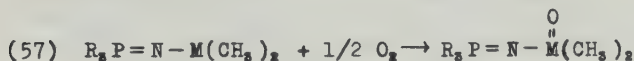
Nach dem Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurden durch Destillation die Verbindungen XXI - XXIII in guten Ausbeuten erhalten.



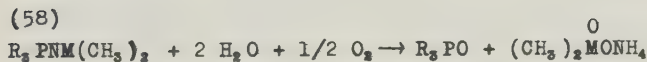
2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Verbindungen XXI - XXIII sind übel riechende, wasserklare und destillierbare Flüssigkeiten, deren besonders auffallendes Merkmal die starke Oxydationsempfindlichkeit ist. Schon beim vorsichtigen Oeffnen des Aufbewahrungsgefäßes beginnen die Verbindungen zu rauchen, ohne jedoch zu entflammen. Durch Oberflächenvergrößerung, z.B. an Filterpapier, kann sofortige Entzündung erreicht werden. In dieser Hinsicht kann die Verbindung XXI mit den Metallorganen von Gallium und Cadmium verglichen werden. Stehen die Verbindungen nur wenige Augenblicke in Berührung mit Luft, so beginnen sich weiße Trübungen abzuscheiden, die sich nach einiger Zeit zu schönen

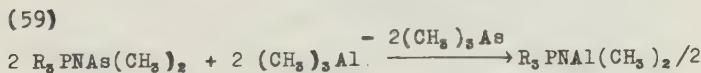
Kristallen entwickeln. Die leichte Oxydierbarkeit kann zweifelsohne den dreibindigen P- bzw. As-Atomen zugeschrieben werden.



Solche Oxydationsprodukte werden in wenigen Beispielen in der Literatur aufgeführt, sind jedoch auf andere Weise synthetisiert worden.^{73,74} Die Verbindungen XXI - XXIII zeigen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit. Mit kaltem Wasser zerfallen sie rasch unter Bildung von Trialkylphosphinoxid und Ammoniumdimethylphosphonat bzw. -arsonat.



Erwähnt sei an dieser Stelle noch die leichte heterolytische Spaltbarkeit der As-N-Bindung mit Metallorganylen wie zum Beispiel Aluminiumtrimethyl. Analog zur heterolytischen Spaltung der Sn-N-Bindung in N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid (S.69) mit Metallorganylen können offenbar auch hier "Ummetallierungen" vorgenommen werden.



Die Siedepunkte der Verbindungen XXI - XXIII sowie die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen sind in der Tabelle 17 zusammengestellt.

Tab. 17: Eigenschaften, Molekulargewichte und Analysen der N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkylphosphinimide

	XXI	XXII	XXIII
Fp °C	8,5-10		
Kp °C/mm	85-86/12	96-99/12	114-115/12
Molgewicht			
ber.	151,13	195,07	237,15
gef.	154	186	236
Analysen %			
C	39,72	30,78	40,45
ber. H	9,93	7,69	8,87
N	9,27	7,16	6,21
C	40,10	31,01	40,10
gef. H	10,07	7,91	8,94
N	9,43	7,16	6,21

Die Werte der Elementaranalysen stimmen gut mit den berechneten Zahlen überein. Die Molekulargewichtsbestimmungen, kryoskopisch in Benzol ausgeführt, weisen den Verbindungen monomeren Charakter zu.

3. Infrarotspektren

Die Ergebnisse unserer infrarotspektroskopischen Untersuchungen sind in der Tabelle 18 wiedergegeben. Zu diesem Zweck wurden die Verbindungen XXI - XXIII in flüssiger Form zwischen Kaliumbromidfenstern in kapillarer Schichtdicke im Bereich von 4000-400 cm⁻¹ vermessen.

Tab. 18: IR-Spektren der N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkylphosphinimide [cm⁻¹]

XXI	XXII	XXIII	Zuordnung
2960 ss	2960 ss	2960 ss	
2890 ss	2890 ss	2930 s	
		2900 ss	$\nu \text{CH}_3, \text{CH}_2$
		2880 w	
		2800 w	
		1460 ss	
1410 ss	1410 ss	1410 ss	$\delta \text{CH}_3, \text{CH}_2$
		1380 ss	
1305 ss	1305 ss		$\delta (\text{CH}_3)_\text{P}$
1285 ss	1285 ss		
1260 w		1260 w	$\text{CH}_2\text{-wag.}$
	1240 m	1240 s	$\delta (\text{CH}_3)_\text{As}$
1170 ss	1140 ss	1140 ss	$\nu \text{P}=\text{N}$
	1110 S		
		1045 s	$\nu (\text{C}-\text{C})\text{P}$
		1025 s	
		1005 S	$\nu (\text{C}-\text{C})$
955 S			
935 ss	935 ss		$\rho (\text{CH}_3)_3\text{P}$
880 ss	875 m	875 ss	$\rho (\text{CH}_3)_2\text{P}$
845 ss	845 w		$\rho (\text{CH}_3)_3\text{P}$
	820 s	820 ss	$\rho (\text{CH}_3)_\text{As}$
		770 ss	$\rho (\text{C}-\text{C})\text{P}$
		755 w	
740 S	740 w	740 m	
715 ss	715 s	710 s	$\nu \text{PC}_3, \text{PC}_2$
685 ss			
660 ss	672 s	660 w	
		640 m	
610 ss			$\nu \text{P}-\text{N} ?$
	565 S	565 ss	νAsC_2
	550 ss	545 S	

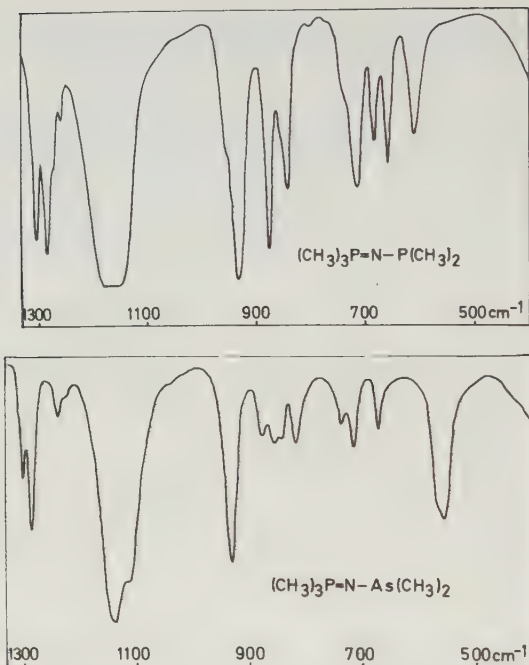


Abb. 13-14: IR-Spektren von N-Dimethylphosphor(-arsen)-trimethylphosphinimiden

Zur Zuordnung der einzelnen Absorptionsbanden lagen außer eigenem Vergleichsmaterial noch Infrarotspektren ähnlicher Verbindungen vor. ^{45,75,76)} Schon ein oberflächlicher Vergleich dieser Spektren mit jenen der N-Trimethylmetall(IV)-trialkylphosphinimide (S.31 und ²⁰⁾) reicht aus, um die große Ähnlichkeit beider Verbindungstypen anzuzeigen. Die organischen Reste zeigen wiederum keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Schwingungen der Brücke $\text{>P}=\text{N}-\text{M}<$. Die Lage dieser Bande verschiebt sich aber mit zunehmender Masse des Heteroatoms nach größeren Wellenlängen. Eine Unsicherheit im IR-Spektrum der

Verbindung XXI ist die Lage der Valenzschwingung der P—N-Einfachbindung. Nach neuerer Literatur soll diese Schwingung für verschiedene Organophosphor-Stickstoff-Verbindungen im Bereich von 1053-873 cm⁻¹ aufzufinden sein. In Kombination mit einer P=N-Doppelbindung kann die Absorption dieser Struktureinheit jedoch stark verschoben sein, so daß Vorsicht geboten ist. Uebersdies fehlt gerade hierfür das nötige Vergleichsmaterial.

4. Protonenresonanzspektren

Von den Verbindungen XXI - XXIII haben wir in benzolischen Lösungen gegen Tetramethylsilan als externen Standard die ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Werte für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 19 aufgeführt.

Tab. 19: ¹H-NMR-Spektren der N-Dimethylphosphor- und -arsen-trialkylphosphinimide [Hz]

	XXI	XXII	XXIII
$\delta(\text{CH}_3)_2\text{P}$	- 48,0		
$\delta(\text{CH}_3)_2\text{As}$		- 54,5	- 54,0
$\delta(\text{CH}_3)_3\text{P}$	- 79,0	- 84,0	
$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)\text{P}$			- 60,5
$\delta(\text{CH}_3, \text{CH}_2)\text{P}$			- 92,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$			8,0
$J(^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^{31}\text{P})$			16,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})^{\text{V}}$	12,5	12,5	11,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})^{\text{III}}$	4,0		
Integral= verhältnis			a)
ber.	1,50:1	1,50:1	2,50:1
gef.	1,49:1	1,59:1	2,39:1

a) Das Integralverhältnis wurde extrapoliert, indem bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol gemessen wurde. Dadurch erhielt das Signal der Methylgruppen am Arsenatom eine unterschiedliche chemische Verschiebung.

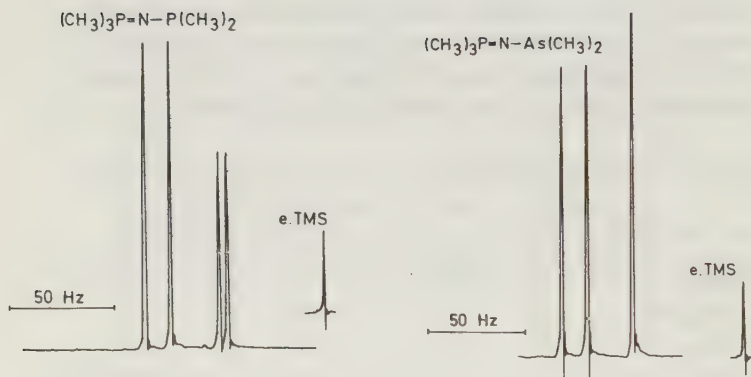
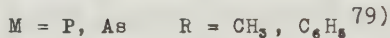
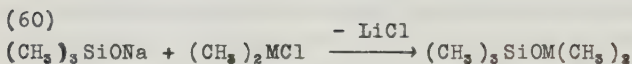
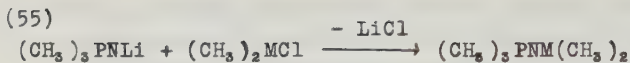


Abb. 15-16: ^1H -NMR-Spektren von N-Dimethylphosphor- und -arsen-trimethylphosphinimiden

Aus der Tabelle 19 ist zu ersehen, daß Zahl, Multiplizität und Flächenverhältnis der Signale der geforderten Zusammensetzung entsprechen. Bei der Verbindung XXII findet man drei scharfe Signale, ein Singulett bei niedrigen Feldern für die Methylgruppen des As-Atoms und ein Dublett für die Methylgruppen am vierbindigen P-Atom bei noch niedrigeren Feldern. Die Verbindung XXIII zeigt das übliche A_3B_2X -Multiplett der phosphorständigen Aethylgruppen und ein scharfes Singulett für die arsenständigen Methylgruppen, das hier allerdings vom Multiplett überlagert wird. Am interessantesten ist das Spektrum der Verbindung XXI. Sowohl die Methylgruppen am vierbindigen, als auch am dreibindigen P-Atom erscheinen dublettisiert. Aus den chemischen Verschiebungen sowie aus den verschiedenen großen Kopplungskonstanten sind qualitative Rückschlüsse über die Elektronenverteilung und die Hybridisierung der P-Atome möglich. Dem vierbindigen P-Atom kann ein größerer s-Anteil in den auf die C-Atome gerichteten Orbitalen zugeteilt werden. (sp^3 relativ zu $s+p^3$)

5. Isosteriebeziehungen

N-Dimethylphosphor(-arsen)-trimethylphosphinimide stehen zu den O-Dimethylphosphor(-arsen)-trimethylsilanolaten in enger Isosteriebeziehung.^{77,78} Die Darstellungsmethode ist in beiden Fällen gleich. Es werden Lithium-trimethylphosphinimid bzw. Natrium-trimethylsilanolat mit Dimethylchlorverbindungen von Phosphor bzw. Arsen zur Reaktion gebracht.



In den physikalischen und chemischen Eigenschaften sind beide Verbindungstypen fast gleich, auch in der Reaktivität gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff sind kaum Unterschiede festzustellen. Dies gilt auch für infrarot- und kernresonanzspektroskopische Ergebnisse.

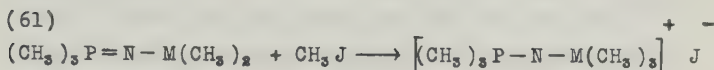
VII. Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodide

Durch Quaternisierung der dreibindigen Phosphor- bzw. Arsenatome in den N-Dimethylphosphor(arsen)-trimethylphosphinimiden mit Methyljodid wird eine neue Stoffklasse erhalten, deren Vertreter bemerkenswerte physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Sie unterscheiden sich in grundsätzlicher Weise von allen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen. Obwohl einige phenylsubstituierte Derivate dieses Verbindungstyps seit längerer Zeit bekannt sind,^{2,34,42,43} standen hierfür vor allem spektroskopische Untersuchungen noch aus.

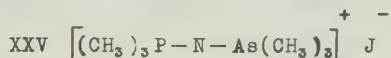
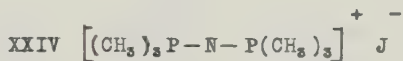
1. Darstellung

Zu einer magnetisch gerührten Lösung von N-Dimethylphosphor(-arsen)-trimethylphosphinimid in Diäthyläther wurde in der Kälte (0 °C) ein ca. 10 %-iger Ueberschuß von Methyljodid, ebenfalls in Diäthyläther gelöst, zugegeben. In heftig exothermer Reak=

tion fiel rasch ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus,



der sich rasch absetzte. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methyljodids resultierten in quantitativen Ausbeuten die gewünschten Produkte, die sich sehr leicht durch Umkristallisieren aus Methanol reinigen ließen. Auf diese Weise wurden die Verbindungen XXIV und XXV hergestellt.

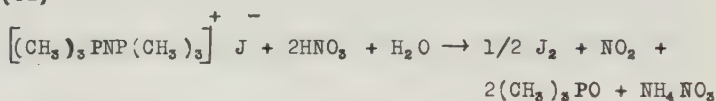


2. Physikalische und chemische Eigenschaften

Bei den Verbindungen XXIV und XXV handelt es sich um farblose, kristalline Festkörper, deren Schmelzpunkte (unter Zersetzung und Jodabscheidung) sehr hoch liegen. Sie sind gegen Sauerstoff unempfindlich, da nur fünfwertige P- und As-Atome vorliegen. In Benzol und Diäthyläther sind sie unlöslich, schwerlöslich in Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, leichtlöslich dagegen in Wasser, Alkohol, Acetonitril und Dimethylsulfoxid. Bemerkenswert ist ihre Hydrolysebeständigkeit. Erst mit halbkonzentrierter Salpetersäure zersetzen sie sich unter

Jodabscheidung und Bildung von Trimethylphosphin- und -arsinoxid, Ammoniumnitrat und NO_2 .

(62)



Die Schmelzpunktwerte sowie die Ergebnisse von Elementaranalysen und Jodbestimmungen ⁸⁰⁾ sind in der Tabelle 20 wiedergegeben.

Tab. 20: Eigenschaften und Analysenwerte der Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodide

		XXIV	XXV
Fp	°C	267-269(Z)	237(Z)
Molgewicht		293,07	337,01
Analysen %			
	C	24,55	21,75
	H	6,14	5,34
ber.	N	4,78	4,07
	P	21,15	-----
	J	43,35	37,75
	C	25,10	21,38
	H	6,38	5,82
gef.	N	4,67	4,31
	P	21,33	-----
	J	43,10	37,45

Die Analysenwerte zeigen gute Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen. Bei der Verbindung XXIV ergab die Totalanalyse einen Wert von 100,58 %.

3. Infrarotspektren

Die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Messungen an feinen Nujolsuspensionen im Bereich von 4000-400 cm^{-1} zeigt die Tabelle 21.

Tab. 21: IR-Spektren der Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodide

[cm^{-1}]

XXIV	XXV	Zuordnung
1310 ss	1310 ss	$\delta \text{CH}_3\text{P}$
1295 ss	1295 ss	
	1272 m	$\delta \text{CH}_3\text{As}$
1240 ss	1130 ss	$\nu \text{P}-\text{N}-\text{P}, \text{As}$
	970 w	$\rho \text{CH}_3\text{As}$
945 ss	945 ss	$\rho \text{CH}_3\text{P}$
	920 ss	$\rho \text{CH}_3\text{As}$
880 ss	880 m	$\rho \text{CH}_3\text{P}$
868 s	868 m	
	860 S	
	848 S	
760 s	760 s	νPC_3
750 s	745 s	
	705 s	
670 s		
	648 m	
	640 m	νAsC_3
	605 s	
590 s		$\nu \text{P}-\text{N}-\text{P}$
	558 s	$\nu \text{As}-\text{N}-\text{P}$

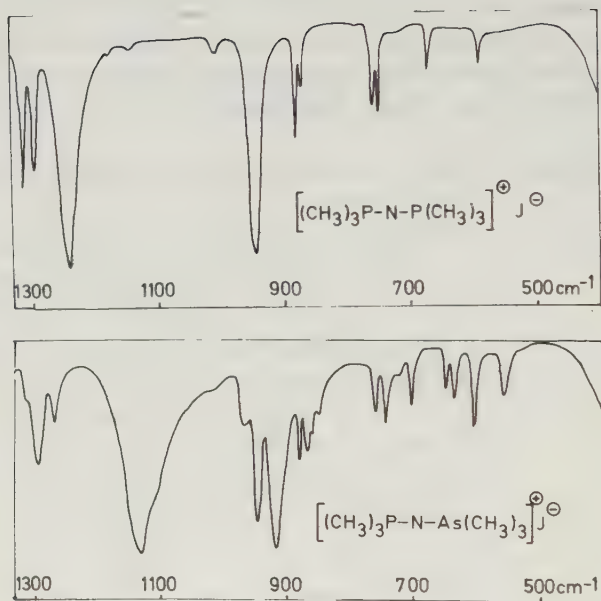


Abb. 17-18: IR-Spektren von Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodiden

Die Schwingungen der Methylgruppen an den P- bzw. As-Atomen sind leicht in dem Bereich aufzufinden, in dem sie erwartet werden. Einer besonderen Erklärung bedarf nur die Lage der P=N-Valenzschwingung. Im Falle der Verbindung XXIV findet sich diese Bande in jenem Gebiet, das auch für diejenige der N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimide charakteristisch war. Dort hatten wir die kurzweilige Lage dieser Bande durch die Annahme von $(p \rightarrow d)\pi$ -Mehrfachbindungsanteilen zwischen Silicium einerseits und Stickstoff andererseits zu interpretieren versucht. Im Prinzip kann auch hier von der gleichen Annahme

ausgegangen werden. Das besetzte p_z -Orbital des Stickstoffatoms tritt zu den freien d-Orbitalen beider Phosphoratome in Wechselwirkung, was zu einer erheblichen Bindungsverstärkung führt. Dadurch werden aber beide Phosphoratome in ihrer Elektronenverteilung egalisiert. (Dieser Befund wird beim Protonenresonanzspektrum deutlich.) Bei der Verbindung XIV (As) haben solche Mehrfachbindungsanteile für einen Teil der dreiatomigen Brücke nur noch untergeordnete Bedeutung. Die Lage der $P=N$ -Valenzschwingung sollte bei diesem System in der gleichen Größenordnung liegen wie bei N-Dimethylarsen-trimethylphosphinimid. (1140 cm^{-1}) Dies wird tatsächlich auch gefunden. (1130 cm^{-1}) Eine Gegenüberstellung der Meßergebnisse soll diese Befunde verdeutlichen.

$\nu_{P=N} [\text{cm}^{-1}]$

$(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$	1280	1195	$(\text{CH}_3)_3\text{PNGe}(\text{CH}_3)_3$
$[(\text{CH}_3)_3\text{PNP}(\text{CH}_3)_3]^+$	1240	1130	$[(\text{CH}_3)_3\text{PNAs}(\text{CH}_3)_3]^+$
$(\text{CH}_3)_3\text{PNP}(\text{CH}_3)_2$	1170	1140	$(\text{CH}_3)_3\text{PNAs}(\text{CH}_3)_2$
$(\text{CH}_3)_3\text{PNGe}(\text{CH}_3)_3$	1195	1170	$(\text{CH}_3)_3\text{PNSn}(\text{CH}_3)_3$

4. Protonenresonanzspektren

Von den beiden Verbindungen haben wir die Protonenresonanzspektren aus Löslichkeitsgründen in Hexadeutero-dimethylsulfoxid gegen Tetramethylsilan als externen Standard aufgenommen. Die Werte für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten zeigt die folgende Uebersicht:

[Hz]	XXIV	XXV
$\delta(\text{CH}_3)_\text{P}$	- 104,5	- 98,0
$\delta(\text{CH}_3)_\text{As}$	-----	-110,5
$J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$	14,0	13,5
Integral= verhältnis		
ber.		1,00:1
gef.		1,02:1

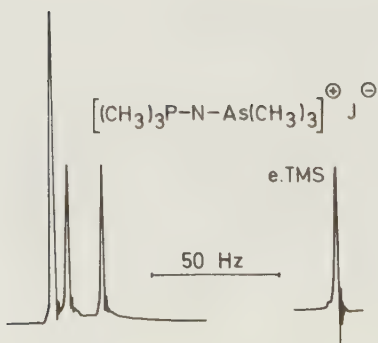
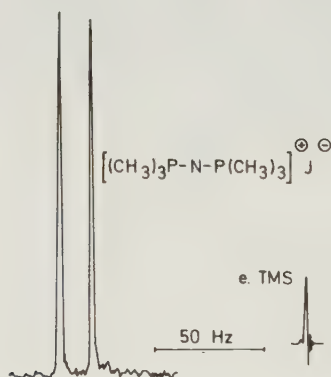
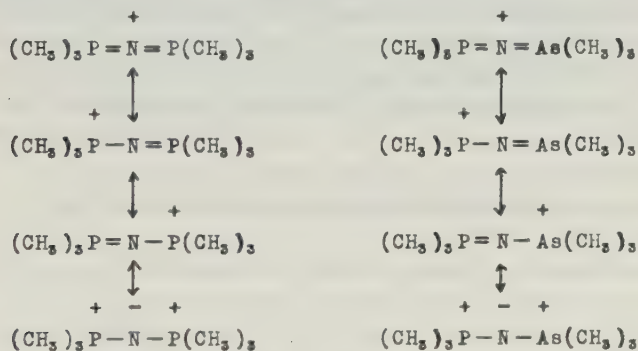


Abb. 19-20: ^1H -NMR-Spektren von Trimethylphosphin- und -arsin-nitrid-jodiden

Das Spektrum der Verbindung XXIV zeigt nur noch zwei Signale bei niedrigen Feldern. Das beweist, daß beide P-Atome in ihrer elektronischen Umgebung gleich sind. Die Aufweitung der Kopplungskonstanten $J(^1\text{H}-\text{C}-^{31}\text{P})$ von 12,5 Hz auf 14,0 Hz entspricht einer gewissen Veränderung des Bindungszustandes der P-Atome. Für die Verbindungen XXIV und XXV lassen sich für die Kationen ähnliche mesomere Grenzformeln aufstellen, denen aber offensichtlich wieder verschiedene Gewichte beigemessen werden muß.



Ueber die Geometrie der dreiatomigen Brücke (linear oder gewinkelt) können keine Aussagen gemacht werden.

D

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Arbeitstechnik

Bei Arbeiten mit Substanzen, die eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit zeigen und sehr oxydationsempfindlich sind, empfiehlt es sich, unter einer trockenen Inertgasatmosphäre zu arbeiten. Da in der vorliegenden Arbeit sowohl mit Metallorganylen als auch mit Trialkylphosphinen und Trialkylphosphinimininen gearbeitet wurde, reichte als Schutzgas nachgereinigter Stickstoff vollkommen aus. Dazu wurde dieser über eine mit BTS-Katalysator (BASF) gefüllte Säule geschickt, in der Reste von Sauerstoff entfernt wurden. Anschließend wurde der so absolut sauerstofffreie Stickstoff beim Durchgang durch eine Trockenturbine, bestehend aus weiten U-Röhren mit CaCl_2 , konz. H_2SO_4 und P_4O_{10} vollständig entwässert. Die einzelnen Arbeitsoperationen wurden meist in geschlossenen Systemen unter dieser Schutzgasatmosphäre ausgeführt. Zur Pulverisierung des stets grobkristallin anfallenden, äußerst hygroskopischen Trimethylphosphinimonium-azids wurde eine Glovebox benutzt, die vor Gebrauch einen Tag lang mit frischem P_4O_{10} beschickt wurde. Die Empfindlichkeit der Substanzen gegen Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff konnte in den meisten Fällen sehr stark herabgesetzt werden, indem abgewogene Mengen davon in inerten, absolut trockenen Lösungsmitteln wie Benzol oder Diäthyläther vorrätig gehalten wurden. Für die einzelnen Umsetzungen wurden dann aliquote Teile dieser Lösungen verwendet. Bei Metallorganylen, die mit Diäthyläther Addukte wechselnder Zusammensetzung bilden, war die Herstellung und Verwendung von Lösungen dann vorteilhaft,

wenn der Aethergehalt leicht bestimmbar war. Dies konnte zum Beispiel durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums und Auswertung der Integralverhältnisse geschehen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in absolut trockener Form eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde in käufliches Pentan, Di-n-butyläther, Cyclohexan und Toluol Natrium eingepreßt. Diäthyläther und Benzol mußten mit CaCl_2 vorgetrocknet werden. Das für die Alkoholysereaktionen verwendete Methanol wurde mit Mg-Spänen versetzt, nach Beendigung der Reaktion 24 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt und dann abdestilliert. Alle mit Natrium getrockneten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch von diesem abdestilliert.

II. Darstellung von Ausgangsverbindungen

1. Trimethylphosphin

In der neueren Literatur bieten sich für die Darstellung von Trimethylphosphin mehrere Wege an.⁸¹⁻⁸³⁾ Wir beschränkten uns bei der Synthese aber auf das altbekannte Verfahren der Grignardierung, indem wir Methylmagnesiumjodid mit Phosphortrichlorid umsetzten.⁸⁴⁾



Zu diesem Zweck stellten wir unter Stickstoffschutz in einem großen Dreihalskolben (4l) aus 145,8g Mg-Spänen (6,0 Mol) und 852g CH_3J (6,0 Mol) in 3 l Diäthyläther Grignardlösungen her, die dann bei guter Eis-Kochsalzkühlung und schnellem Rühren langsam mit einem Unterschub von 206,2g PCl_3

(1,5 Mol) versetzt wurden. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß destillierten wir das Gemisch von $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ mit Diäthyläther soweit wie möglich ab. (In der Regel wurde dies soweit getrieben, bis die äußere Schicht von MgJCl an der Kolbenwand schwache Rotglut zeigte.) Die ätherische Lösung wurde zweimal mit je 250ml ca. 10 %-iger HCl ausgeschüttelt. Hierbei wechselte das Trimethylphosphin als Hydrochlorid in die wäßrige Phase über. Durch kurzes Aufkochen entfernten wir den anhaftenden Diäthyläther. Mit ca. 50 %-iger NaOH wurde bei Eiskühlung neutralisiert und dann alkalisiert. Nun bildete das freigesetzte Trimethylphosphin eine eigene flüssige Phase, deren Abtrennung destillativ durch langsames Aufheizen bewerkstelligt wurde. Das Rohprodukt wurde mit fester KOH 24 Stunden lang getrocknet und dann erneut destilliert.

Ausbeute: 41,0g $(\text{CH}_3)_3\text{P} \hat{=} 36\%$ d. Th. bez. auf PCl_3
 $\text{Kp: } 38^\circ\text{C}$ $\text{Kp: Lit. } 37,8-38,4^\circ\text{C}$

2. Triäthylphosphin

Die Synthese des äußerst übel riechenden Triäthylphosphins führten wir nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren ^{85,86)} ebenfalls über die Grignardierungsreaktion von PCl_3 durch.



Die Trennung des erhaltenen Gemisches von Triäthylphosphin und Diäthyläther gelang hier, auf Grund des hohen Siedepunktes von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$, durch eine einfache Destillation.

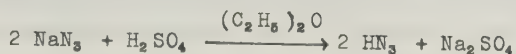
Ansatz: 97,2g Mg-Späne (4,0 Mol), 436g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (4,0 Mol)
137,5g PCl_3 (1,0 Mol), 2,0 l Aether

Ausbeute: 60,5g $(C_2H_5)_3P \hat{=} 51 \% \text{ d. Th. bez. auf } PCl_3$

Kp: 128-129 °C Kp: _{Lit.} 128,5 °C

3. Stickstoffwasserstoffsäure in ätherischer Lösung

In der Literatur werden zwei ungefährliche Verfahren zur Darstellung der in reinem Zustand äußerst explosiven Stickstoffwasserstoffsäure angegeben.⁴⁷⁾ Wir wählten aus mehreren Gründen diejenige Methode aus, bei der die HN_3 durch H_2SO_4 aus wäbriger NaN_3 -Lösung in Freiheit gesetzt und anschließend mit zugegebenem Diäthyläther im azeotropen Gemisch abdestilliert wird.



Die Umsetzung wurde in einer Spezialapparatur durchgeführt, bestehend aus einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter, dessen Auslauf bis fast auf den Boden des Kolbens reichte, und einem Reitmeyer'schen Kugelaufsatz mit anhängendem Destillationsteil. Die wäßrige Lösung von 50g NaN_3 (0,77 Mol) wurde in den Kolben gefüllt (200 ml) und mit 200 ml Diäthyläther überschichtet. Unter magnetischem Rühren setzten wir aus dem Tropftrichter 70 ml konz. H_2SO_4 zu. Die Hydratationswärme reichte aus, um die Aetherphase am Sieden zu halten. Hierbei destillierte das azeotrope Gemisch zum größten Teil ab. Die Reste wurden gegen Ende der Reaktion auf einem Wasserbad übergetrieben. Das in der Vorlage gesammelte Gemisch wurde mehrere Tage mit $CaCl_2$ getrocknet, um dann erneut destilliert zu werden. (Kp: 38-47 °C)

Den Gehalt an HN_3 bestimmten wir durch alkalimetrische Titration einer aliquoten Menge mit N/10 NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator.

Ausbeute: 160 ml mit einem Gehalt von 3,65 mMol/ml = 0,59 Mol $\hat{=} 76 \% \text{ d. Th. bez. auf } NaN_3$

4. Lithiummethyl

Die Bereitung von ätherischen Lithiummethyllösungen gelang in guten Ausbeuten nach einem von den üblichen Vorschriften kaum abweichenden Verfahren, daß sich bei uns seit längerer Zeit bewährt hat. Es basiert auf der Umsetzung von metallischem Lithium mit Methylchlorid in ätherischer Lösung.^{64b)}

5. Dimethylzink und -cadmium

Diese beiden Substanzen wurden in ätherfreier Form von Herrn Dipl.-Chem. W. Wolfsberger zur Verfügung gestellt. Sie wurden durch einmalige Destillation gereinigt.

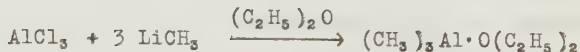
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ Kp: 43-45 °C

$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ Kp: 103-105 °C

6. Trimethylaluminium-, -gallium- und -indiumätherate

Die Ätherate von Trimethylaluminium, -gallium und -indium stellten wir in einfacher Weise durch Methylierung der entsprechenden, in Diäthyläther leicht löslichen, wasserfreien Metalltrichloride her. Ähnliche Vorschriften werden in der Literatur angegeben.^{64b)}

Trimethylaluminiumätherat



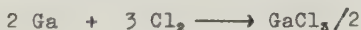
Ausbeute: 57 % d. Th. bez. auf AlCl_3 Kp: 63-66 °C/13mm

Die Bestimmung des Äthergehalts gelang in einfacher

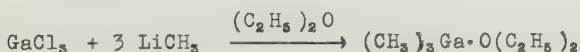
Weise durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums und Ausmessung dessen Integralverhältnisses. Die Werte ergaben, daß ein (1:1)-Addukt von $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ vorlag.

Trimethylgalliumätherat

Zur Darstellung dieser Substanz mußte von elementarem Gallium ausgegangen werden. Dieses wurde in einer Apparatur, bestehend aus einem 50 ml Zweihalskölben mit Gaseinleitungsrohr, das fast bis auf den Boden reichte, und drei hintereinander geschalteten Vorlagen, mit Chlor durch Erhitzen auf offener Flamme zur Reaktion gebracht. Reines GaCl_3 konnte durch Ueberdestillieren im Chlorstrom durch alle drei Vorlagen gewonnen werden.



Die Darstellung des Trimethylgalliumätherats gelang auf die gleiche Weise wie beim Trimethylaluminiumätherat.

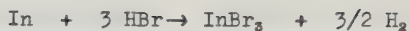


Ausbeute: 63 % d. Th. bez. auf GaCl_3 Kp: 96-98 °C

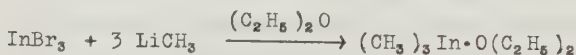
Auch hier konnte der Gehalt auf ^1H -NMR-spektroskopischem Weg ermittelt werden.

Trimethylindiumätherat

Auch hier mußte von elementarem Indium ausgegangen werden. Metallisches Indium wurde in ca. 40 %-iger Bromwasserstoffsäure aufgelöst.⁸⁷⁾



Das Wasser und die überschüssige HBr wurden abgedampft. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation konnten auch Reste von HBr entfernt werden. Das so gewonnene Produkt wurde in einer Trockensieb-Apparatur über P_4O_{10} im Ölpumpenvakuum unter Erhitzen mit Toluoldampf innerhalb von zwei Tagen getrocknet. Die Darstellung des Trimethylindiumätherats gelang nach dem beschriebenen Prinzip.



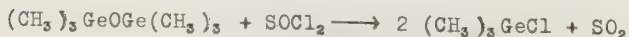
Ausbeute: 54 % d. Th. bez. auf InBr_3 Kp: 130–136 °C

Die Gehaltsbestimmung geschah wiederum durch die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums. Die Auswertung des Flächenverhältnisses zeigte hier jedoch geringe Abweichungen von einem (1:1)-Addukt.

7. Trimethylchlorsilan, -german und -stannan

Trimethylchlorsilan: Käufliches, dunkelbraun gefärbtes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde einmal destilliert. Kp: 57,3 °C

Trimethylchlorgerman: ⁸⁸⁾ Hexamethyldigermoxan wurde mit Thionylchlorid an der nicht sehr stabilen >GeOGe< -Bindung gespalten.



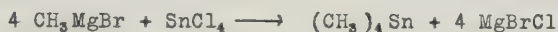
11,0g Hexamethyldigermoxan (43,6 mmol) wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 50 ml Zweihalskölbchen mit 20 ml Diäthyläther versetzt. Unter magnetischem Rühren wurden 5,7g SOCl_2

(48,0 mMol) langsam zugetropft. Es wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt und dann der Aether und überschüssiges SOCl_2 unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand ließ sich über eine kurze Vigreuxkolonne rektifizieren.

Ausbeute: 12,0g $\hat{=}$ 90 % d. Th. bez. auf Germoxan

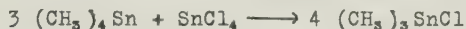
Kp: 96-97 °C

Trimethylchlorstannan:⁸⁹⁾ Die Darstellung von Trimethylchlorstannan gelang über die Komproportionierungsreaktion von Tetramethylstannan mit Zinntetrachlorid. Tetramethylstannan konnte in nur schlechten Ausbeuten über die Grignardierung von Zinntetrachlorid mit Methylmagnesiumbromid erhalten werden.



Ausbeute: 67 % d. Th. bez. auf SnCl_4 Kp: 76 °C

Die Reaktion von Tetramethylstannan mit Zinntetrachlorid lieferte in guten Ausbeuten das gewünschte Trimethylchlorstannan.

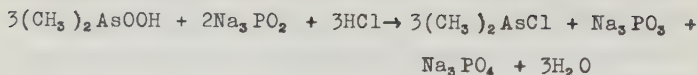


Ausbeute: 94 % d. Th. bez. auf $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$

Fp: 38 °C Kp: 152-154 °C

8. Dimethylchlorphosphin und -arsin

Dimethylchlorphosphin: Das für die beschriebenen Umsetzungen benötigte Dimethylchlorphosphin wurde von Herrn Dipl.-Chem. J. Wokulat zur Verfügung gestellt.

Dimethylchlorarsin: 90)

88g Na_3PO_2 (0,66 Mol) wurden in 300 ml kalter konz. HCl unter Rühren suspendiert. Bei einer Innentemperatur von 35-45 °C setzten wir dieser Mischung eine Lösung von 112g (0,81 Mol) Dimethylarsonsäure (Kakodylsäure) in 200 ml konz. HCl in kleinen Anteilen zu. Nach mehrstündigem Rühren schied sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, dessen Menge sich beim Stehen in einem Scheidetrichter über Nacht noch vergrößerte. Das Öl wurde abgetrennt, mehrere Tage mit CaCl_2 getrocknet und dann über eine kurze Vigreuxkolonne rektifiziert.

Ausbeute: 71g $\hat{=}$ 89 % d. Th. bez. auf $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$

Kp: 106 °C Kp: Lit. 106-107 °C

9. Trimethylsilylazid

Trimethylsilylazid wurde aus Trimethylchlorsilan und Natriumazid in Diäthyläther als Lösungsmittel dargestellt. Dieses Verfahren unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen Literaturvorschriften, 91) jedoch kommt man hier mit einfacheren Ausgangsmaterialien und billigem Lösungsmittel aus.

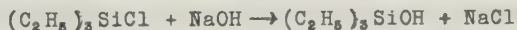


53,0g trockenes, fein gepulvertes NaN_3 (0,82 Mol) wurde in 500 ml Diäthyläther suspendiert. Nach Zugabe von 88,5g frisch destilliertem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (0,81 Mol) wurde das Gemisch 8 Tage lang unter magnetischem Rühren und Rückfluß erhitzt. Das ausgeschiedene

NaCl und nicht umgesetztes NaN_3 wurden nach dem Absitzen des Niederschlags in einer Umkehrfritte unter Stickstoffdruck abfiltriert. Die Aufarbeitung erfolgte nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüssigen Trimethylchlorsilans destillativ über eine kurze Vigreuxkolonne.

Ausbeute: 57,0g $\cong$ 62 % d. Th. bez. auf $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
Kp: 95 °C

10. Triäthylsilanol: Das für die Darstellung des O-Methylzink-triäthylsilanolats benötigte Triäthylsilanol stellten wir nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren aus Triäthylchlorsilan und verdünnter NaOH dar.⁹²⁾ Triäthylchlorsilan wurde uns freundlicherweise von Frl. Dipl.-Chem. B.Armer überlassen.



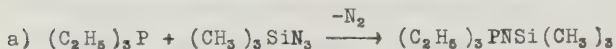
Zu diesem Zweck versetzten wir in einem kleinen Erlenmeyerkolben 6,25g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ (41,4 mMol) mit 25 ml Diäthyläther. Unter magnetischem Rühren titrierten wir diese Mischung mit einer 1 N NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator. Der Verbrauch betrug 40,1 ml = 40,1 mMol. Anschließend wurde in einem Scheidetrichter die Aetherphase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diäthyläther nachgewaschen. Die vereinigten Aetherphasen wurden eine Woche lang mit K_2CO_3 getrocknet und dann destillativ aufgearbeitet.

Ausbeute: 3,7g $\cong$ 67,5 % d. Th. bez. auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$
Kp: 61-62 °C/11mm Kp: Lit. 63 °C/12mm

III. Darstellung von Zwischenprodukten

1. Triäthylphosphinimin

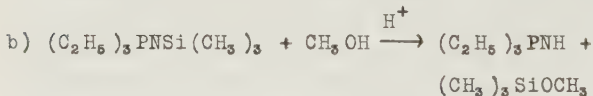
Zur Synthese von Triäthylphosphinimin benutzten wir das Verfahren der Alkoholyse von N-Trimethylsilyl-triorganophosphinimiden.¹⁹⁾ Dafür stellten wir aus Triäthylphosphin und Trimethylsilylazid zunächst N-Trimethylsilyl-träthylphosphinimid her.



Dazu wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen 250 ml Kolben 46,0g $(C_2H_5)_3P$ (0,39 Mol) mit 45,0g $(CH_3)_3SiN_3$ (0,39 Mol) unter magnetischem Rühren in einem Ölbad erhitzt. Ab ca. 75 °C setzte eine heftige Gasentwicklung ein (N_2), so daß zeitweilig mit Eiswasser gekühlt werden mußte. Nach Beendigung der Gasentwicklung erhitzen wir den Kolbeninhalt 1-2 Stunden auf 140-150 °C. Die destillative Aufarbeitung lieferte das gewünschte Produkt.

Ausbeute: 69,5g $\hat{=}$ 81 % d. Th. bez. auf $(C_2H_5)_3P$

Kp: 90 °C/11mm Kp: Lit. 89-90 °C/11mm



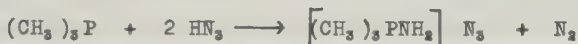
In einem 100 ml Kolben setzten wir bei Eis-Kochsalz-kühlung zu 32,0g $(C_2H_5)_3PNSi(CH_3)_3$ (0,16 Mol) tropfenweise absolutes Methanol (45 ml) zu, das mit zwei Tropfen konz. H_2SO_4 angesäuert war. In der Kälte wurde 1-2 Stunden magnetisch gerührt, dann das überschüssige Methanol und das gebildete Trimethylmethoxysilan im Vakuum in der Kälte abgezogen. Den

flüssigen Rückstand destillierten wir über eine kurze Vigreuxkolonne.

Ausbeute: 18,7g $\hat{=}$ 90 % d. Th. bez. auf $(C_2H_5)_3PNSi(CH_3)_3$
 Kp: 94 °C/11mm Kp: _{Lit.} 94 °C/11mm

2. Trimethylphosphinimin

a) Trimethylphosphinimonium-azid (I)

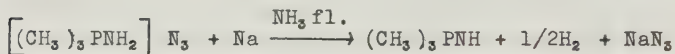


Wir legten in einem 500 ml Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler versehen war, eine abgemessene ätherische Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure vor, deren Gehalt bestimmt war. (1,64 Mol in 478 ml) Unter Eiswasserkühlung und magnetischem Rühren wurde aus dem Tropftrichter langsam 62,4g $(CH_3)_3P$ (0,82 Mol) zugegeben. Die Reaktion sprang jedesmal nach einer kurzen Verzögerung in exothermer Weise äußerst heftig an, wobei sich große Mengen Stickstoff entwickelten und der Diäthyläther zügig siedete. Es fiel dann ein weißer Niederschlag aus, der sich zunächst zusammenballte, dann aber im Laufe der Reaktion kristallin anfiel. Die Heftigkeit der Reaktion währte bis zur Beendigung der $(CH_3)_3P$ -Zugabe. Wir erhitzen anschließend 1-2 Stunden unter Rückfluß, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der sich rasch absetzende Niederschlag wurde mehrmals mit Diäthyläther gewaschen und danach im Öelpumpenvakuum bei ca. 70-80 °C getrocknet.

Ausbeute: 90,0g $\hat{=}$ 82 % d. Th. bez. auf $(CH_3)_3P$
 Fp: 134 °C

b) Trimethylphosphinimin (XV)

Neben anderen Deprotonierungsmitteln, außer den schon in der Literatur Aufgeführten: NaNH_2 ⁶⁾, MgH_2 ⁹⁾ und KNH_2 ⁹³⁾ griffen wir auf metallisches Natrium zurück.



Wir kondensierten unter Methanol-Trockeneiskühlung in einem 1000 ml Kolben ca. 200 ml Ammoniak aus. 22g $\left[(\text{CH}_3)_3\text{PNH}_2 \right] \text{N}_3$ (0,164 Mol) wurde (nach guter Pulverisierung in einer mit P_4O_{10} beschickten Glovebox) in kleinen Anteilen der magnetisch gerührten NH_3 -Lösung zugesetzt. Es konnte dabei jedesmal etwas Solvatationswärme beobachtet werden. Danach setzten wir in mehreren Portionen 3,7g reines Na (0,164 Mol) zu. Unter heftiger Gasentwicklung, als Gemisch von NH_3 und H_2 identifiziert, reagierten die Komponenten. Die Umsetzung war gut zu verfolgen, da sich unmittelbar um die Natriumstückchen ein ganz dünner tiefblau gefärbter Hof bildete, der in geringer Entfernung unter Blasenbildung verschwand. Gegen Ende der Reaktion färbte sich die ganze Lösung tiefblau. Diese Farbe verschwand jedoch wieder nach einiger Zeit. Erst durch erneute Zugabe einer kleinen überschüssigen Menge Na blieb die tiefblaue Farbe bestehen. Das erschien uns wünschenswert, da so die Gewähr gegeben war, daß das gebildete Trimethylphosphinimin bei der Aufarbeitung gegen Luftfeuchtigkeit geschützt sein würde. Das NH_3 wurde durch langsames Auftauen im Stickstoffstrom abgeblasen, zuletzt auf einem lauwarmen Wasserbad. Der feste verkrustete Rückstand wurde in der Glovebox fein gepulvert, in eine Extraktionshülse eingebracht und dann in einem Soxhletapparat

mit absolutem Benzol unter Stickstoffatmosphäre mehrere Stunden lang extrahiert. Wir destillierten das Benzol ab und konnten danach das Trimethylphosphininim in bei niedrigen Drücken entweder durch langsame Aufheizen sublimieren oder durch rasches Aufheizen destillieren. Die Schmelzpunkte, IR- und ^1H -NMR-Spektren der auf die eine oder andere Weise gewonnenen Substanz waren identisch.

Ausbeute: 9,6g $\hat{=}$ 72 % d. Th. bez. auf $[(\text{CH}_3)_3\text{PNH}_2] \text{N}_3$
Fp: 60-62 °C Kp: 70-75 °C/1mm

IV. Metall- und Organometall-trialkylphosphininide

1. Lithium-triäthylphosphininid



In einem 100 ml Kölbchen wurden 6,19g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNH}$ (46,5 mMol) mit ca. 20 ml Diäthyläther vermischt. Unter magnetischer Rührung und Eiswasserkühlung setzten wir aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich 46,5 mMol einer ätherischen LiCH_3 -Lösung zu. Unter heftiger Methanentwicklung fiel alsbald ein farbloser Niederschlag aus, dessen Menge durch Einengen der Lösung noch beträchtlich vermehrt werden konnte. Da es sich schon in einer früheren Arbeit ²⁰⁾ erwiesen hatte, daß eine Isolierung des gebildeten Lithium-triäthylphosphininids keine Vorteile bringt, setzten wir auch in diesem Falle diese ätherische Suspension direkt ein.

2. Lithium-trimethylphosphininid

- a) Umsetzung von Trimethylphosphininim
mit Lithiummethyl

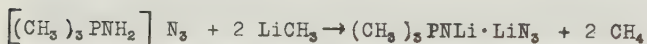
Dieser Weg wurde von uns hauptsächlich eingeschlagen,

da hier mit hohen Ausbeuten und Reinheitsgraden gerechnet werden konnte.



Die Arbeitsoperationen waren denjenigen beim Lithium-triäthylphosphinimid in allen Einzelheiten angeglichen und bedürfen deshalb keiner besonderen Ausführung.

b) Umsetzung von Trimethylphosphinimonium-azid mit Lithiummethyl

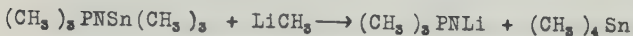


Auf den ersten Blick erscheint diese Reaktionsführung vorteilhaft, da hier sämtliche Operationen, die zum freien Trimethylphosphinin führen, gespart werden. Diese Arbeitseinsparung muß aber mit sehr großen Ausbeuteverlusten in Folge mangelhafter Umsetzung und Störungen durch anhaftendes LiN_3 erkauft werden, so daß mit Berechtigung am präparativen Wert dieser Methode gezweifelt werden kann. Nach der Entwicklung der unter a) beschriebenen Methode haben wir dieses Verfahren nicht mehr angewendet.

In einem kleinen Kölbchen wurde eine abgewogene Menge $[(\text{CH}_3)_3\text{PNH}_2] \text{N}_3$ in Benzol oder Diäthyläther suspendiert. Unter schneller magnetischer Rührung setzten wir bei Zimmertemperatur auf einmal eine stöchiometrische Menge einer ätherischen LiCH_3 -Lösung zu. Unter langsamer Gasentwicklung trat eine Reaktion ein, die jedoch meist nach 24-stündigem Rühren noch nicht vollständig beendet war. Eine Reinigung des Produkts war nicht möglich (S.25), für unsere Zwecke aber auch nicht unbedingt erforderlich. Die anschlies=

senden Umsetzungen dieser Suspensionen führten in allen Fällen zum Erfolg. (s.u.)

c) Spaltung von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid mit Lithiummethyl



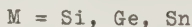
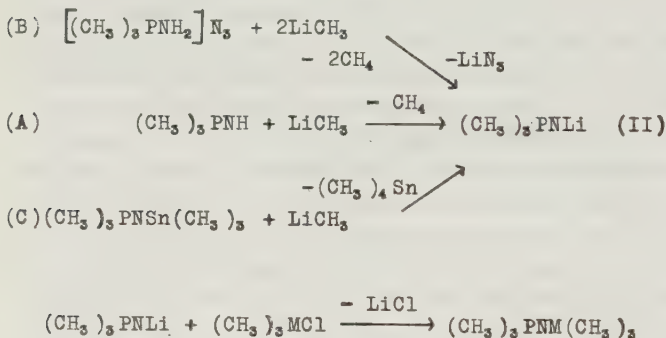
Diese Methode ist auf die Verfügbarkeit von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid angewiesen. Bisher ist aber noch keine Möglichkeit abzusehen, diese Substanz auf anderen Wegen zu synthetisieren, als eben durch Umsetzung von Lithium-trimethylphosphinimid mit Trimethylchlorstannan. Eine Umsetzung von Trimethylstannylazid mit Trimethylphosphin scheint der erwarteten Stickstoffeleminierung durch Nebenreaktionen auszuweichen.

Aus diesem Grund kommt dieser Methode bisher kein Interesse zu. Wir haben sie nur erprobt, um zu prüfen, ob es generell möglich ist, auf diesem Weg eine "Ummetallierung" zu erreichen.

Dazu wurde in einem kleinen Kolben eine abgewogene Menge N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid in Diäthyläther gelöst. Unter Rühren setzten wir eine stöchiometrische Menge ätherischer LiCH_3 -Lösung zu. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß wurde der Diäthyläther zusammen mit dem bei der Reaktion gebildeten Tetramethylstannan abdestilliert. Der feste Rückstand von Lithium-trimethylphosphinimid wurde dann erneut in frischem Diäthyläther suspendiert. Die Folgeprodukte (s.u.) bewiesen die Identität des Präparats.

3. N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide

Die Synthese der N-Trimethylmetall(IV)-trimethylphosphinimide basierte in allen Fällen auf dem gleichen Reaktionsprinzip. Es wurden Trimethylelement-chlor-verbindungen mit Lithium-trimethylphosphinimid umgesetzt. Letztere Komponente konnte auf den drei beschriebenen Wegen (IV, 2a, b, c) erhalten werden. (A, B, C)



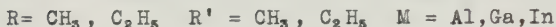
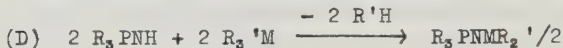
Zu einer Suspension von Lithium-trimethylphosphinimid (A, C) oder seines Lithiumazidkomplexes (B) in Diäthyläther oder Benzol setzten wir bei Raumtemperatur unter Rühren langsam stöchiometrische Mengen Trimethylchlorsilan, -german oder -stannan zu, die ebenfalls in ätherischen oder benzolischen Lösungen vorlagen. Die Komponenten reagierten in allen Fällen schwach exotherm. In der Regel wurde noch kurze Zeit weitergerührt, dann vom ausgefallenen LiCl unter Stickstoffdruck in einer Umkehrfritte abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand destillativ aufgearbeitet. In der folgenden Uebersicht sind die Ansätze und Ausbeuten der einzelnen Umsetzungen aufgeführt.

Tab. 22: Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von
N-Trimethylmetal(IV)-trimethylphosphinimiden

Weg	Nr.	g	mmol	Lös.			Nr.	Produkt g	%
				LiCH ₃ mmol	(CH ₃) ₃ MCl M g mmol	mittel ml			
A	XV	2,72	29,8	29,8	Si 3,24 29,8	30 Aeth.	III	3,7	75,8
B	I	4,75	35,5	35,5	Si 3,86 35,5	60 Benz.	III	2,5	43,2
C	V	4,60	18,1	18,1	Si 1,97 18,1	30 Aeth.	III	2,7	92,4
B	I	5,10	38,1	38,1	Ge 5,84 38,1	50 Aeth.	IV	4,3	54,2
A	XV	3,82	42,0	42,0	Sn 8,37 42,0	50 Aeth.	V	8,4	78,4
B	I	6,00	44,7	44,7	Sn 8,93 44,7	80 Benz.	V	5,9	51,7

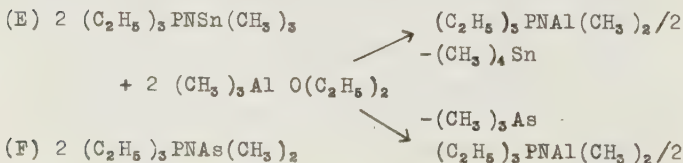
4. N-Dialkylmetall(III)-trialkylphosphinimide

a) Reaktion von Trialkylphosphinimininen mit
Trialkylmetall(III)-verbindungen



In einem geeigneten kleinen Kölbchen setzten wir abgewogene Mengen eines Trialkylphosphinimins, in Benzol oder Diäthyläther gelöst, unter magnetischer Rührung mit stöchiometrischen Mengen der Metallorganyle um, die ebenfalls in ätherischer oder benzolischer Lösung vorlagen. Bei Zimmertemperatur konnte meist nur eine mäßige Gasentwicklung beobachtet werden, deren Heftigkeit konzentrationsabhängig zu sein schien. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Die resultierenden farblosen kristallinen Produkte zeigten niedrige Schmelzpunkte. Ab ca. 50 °C im Ölbad begann erneut unter Schmelzen eine heftige Gasentwicklung, die bei ca. 100 °C beendet war. Dieses gab sich dadurch zu erkennen, daß die Substanzen bei dieser Temperatur erneut zu farblosen wachsartigen Massen erstarrten. Die endgültige Aufarbeitung geschah im Quecksilberpumpenvakuum destillativ in einem kleinen Säbelkolben. (s. Uebersicht)

b) Reaktion von N-Methylzinn(-arsen)-trialkylphosphinimiden mit Trimethylaluminiumätherat



In kleinen Kölbchen setzten wir abgewogene Mengen der Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln mit stöchiometrischen Mengen Trimethylaluminiumätherat um. Es wurde noch kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel und gebildetes $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ unter vermindertem Druck abgezogen und der farblose kristalline Rückstand anschließend im Säbelkolben im Quecksilberpumpenvakuum destilliert. In der Tabelle 23 sind die Ansätze und Ausbeuten der einzelnen Umsetzungen zusammengestellt.

Tab. 23: Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von
N-Dialkylmetall(III)-trialkylphosphinimiden

Weg	Nr.	ξ	mmol	$(CH_3)_2M \cdot O(C_2H_5)_3$		Lös. mittel ml	Produkt			
				M	ξ		Nr.	ξ	%	
D	XV	3,23	35,5	Al	5,18	35,5	30 Aeth.	a)	4,6	88
D	$(C_2H_5)_3PNH$	2,72	20,5	Al	3,00	20,5	30 Aeth.	XII	3,4	88
E	b)	4,43	15,0	Al	2,19	15,0	40 Benz.	XII	1,4	50
F	XXIII	3,91	16,5	Al	2,41	16,5	40 Benz.	XII	1,8	58
D	$(C_2H_5)_3PNH$	3,78	26,4	Al ^{c)}	3,24	26,4	40 Aeth.	XI	4,1	67
D	$(C_2H_5)_3PNH$	4,58	34,4	Ga	6,50	34,4	40 Aeth.	XIII	7,3	91
D	$(C_2H_5)_3PNH$	4,09	30,8	In	6,98	30,8	40 Aeth.	XIV	7,1	83

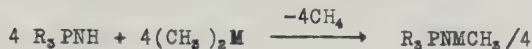
a) $(CH_3)_3PNAI(CH_3)_2/2$

b) $(C_2H_5)_3PMSn(CH_3)_3$

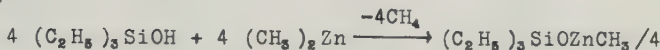
c) $(C_2H_5)_3Al$

5. N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimide

- a) Reaktion von Trialkylphosphinimininen und Triäthylsilanol mit Dimethylzink und -cadmium



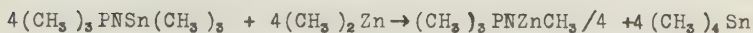
(G)



In einem kleinen Kölbchen vorgelegtes Dimethylzink oder -cadmium wurde in Benzol oder Diäthyläther gelöst. Aus einem Tropftrichter setzten wir sodann unter magnetischem Rühren eine stöchiometrische Menge eines Trialkylphosphinimins oder Triäthylsilanol in benzolischer oder ätherischer Lösung zu. Unter heftiger Gasentwicklung trat rasch Reaktion ein. Zur Vervollständigung erhitzen wir noch kurze Zeit unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck fielen die Verbindungen als kristalline Produkte an, die sich im Falle vollständig methylsubstituierter Derivate (XVII u. XIX) im Quecksilberpumpenvakuum sublimieren ließen, sonst aber aus Benzol umkristallisiert werden mußten.

- b) Reaktion von N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid mit Dimethylzink

(H)



Dimethylzink wurde in einem kleinen Kolben vorgelegt, mit Benzol versetzt und dann in stöchiometrischer Menge benzolisch gelöstes N-Trimethylstannyl-trimethylphosphinimid zugegeben. Die folgende Tabelle 24 gibt auch dafür Ansätze und Ausbeuten der Umsetzungen wieder.

Tab. 24: Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von
N-Methylmetall(II)-trialkylphosphinimiden

Weg	Nr.	ε	mmol	$(\text{CH}_3)_2\text{M}$		Lös. mittel ml	Produkt	
				M	ε		Nr.	$\%$
G	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNH}$	8,50	64,0	Zn	6,10	64,0	50 Benz.	XVI 11,7 86
G	XV	3,22	35,4	Zn	3,78	35,4	40 Aeth.	XVII 5,6 93
H	V	4,83	19,8	Zn	1,89	19,8	50 Aeth.	XVII 3,2 95
G	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PNH}$	5,42	40,7	Cd	5,80	40,7	50 Benz.	XVIII 8,6 81
G	XV	3,84	42,2	Cd	6,00	42,2	50 Benz.	XIX 8,4 91
G	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$	3,68	27,8	Zn	2,65	27,8	30 Aeth.	XX 5,1 87

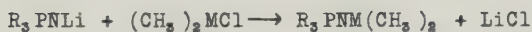
XX: $C_7H_{18}OSiZn/4$ Mol.gew. ber. 846,6
gef. 843

Fp: 155-158 °C

Ber. C 39,69 H 8,51 Zn 30,80

Gef. C 39,34 H 8,15 Zn 30,75

6. N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkylphosphinimide

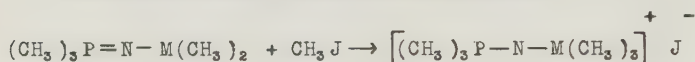


Die Trialkylphosphinimine wurden mittels Lithiummethyl in bekannter Weise in die entsprechenden Lithium-trialkylphosphinimide übergeführt. Die so erhaltenen ätherischen Suspensionen bekannten Gehalts wurden unter magnetischem Rühren mit stöchiometrischen Anteilen von Dimethylmetalloid(III)-chlorverbindungen der 5. Hauptgruppe des PSE versetzt, die als ätherische Lösungen vorrätig gehalten wurden. Unter Bildung eines Niederschlags von LiCl reagierten die Komponenten exotherm in gewünschter Weise. Nach kurzzeitigem Erhitzen unter Rückfluß und nachfolgender Filtration in einer Umkehrfritte unter Stickstoffdruck konnten die Verbindungen durch Destillation im Wasserstrahlpumpenvakuum isoliert werden. Eine Uebersicht (Tabelle 25) gibt Auskunft über die präparativen Daten.

Tab. 25: Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von
N-Dimethylphosphor(-arsen)-trialkylphosphin=
imiden

R ₃ PNH			LiCH ₃		(CH ₃) ₃ MCl			Lös. mittel	Produkt		
R	g	mMol	mMol	M	g	mMol		ml	Nr.	g	%
C ₂ H ₅	6,19	46,5	46,5	As	6,53	46,5		40 Benz.	XXIII	7,7	69
CH ₃	2,66	29,3	29,3	As	4,12	29,3		40 Aeth.	XXII	4,7	83
CH ₃	5,15	56,6	56,6	P	5,46	56,6		70 Aeth.	XXI	6,9	81

7. Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodide

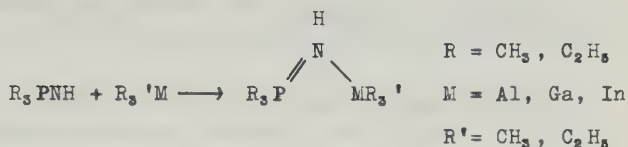


In einem kleinen Kölbchen wurde eine abgewogene Menge der zu quaternierenden Substanz in benzolischer oder ätherischer Lösung vorgelegt und unter Rühren und Eiswasserkühlung mit einer ätherischen CH₃J-Lösung in 10 %-igem Ueberschuß versetzt. Die Reaktionen verliefen stark exotherm, die salzartigen Produkte fielen sofort aus. Das Lösungsmittel und das überschüssige CH₃J wurden unter vermindertem Druck abgezogen. Die farblosen kristallinen Salze ließen sich aus heißem Methanol gut umkristallisieren. Die experimentellen Daten finden sich in der Tabelle 26.

Tab. 26: Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von
Trimethylphosphin(-arsin)-nitrid-jodiden

Nr.	g		mMol	CH ₃ J		Lös.mitt. ml	Produkt		
	g	mMol		g	mMol		Nr.	g	%
XXII	1,65	8,46	1,32	9,31	15 Benz.	XXIV	2,2	77	
XXI	2,31	15,3	2,39	16,83	50 Aeth.	XXIV	3,7	82	

8. N-Trialkylmetall(III)-komplexe von Trialkylphosphinimininen



In einem kleinen Kölbchen legten wir eine ätherische oder benzolische Trialkylphosphiniminlösung bekannten Gehalts vor. Unter magnetischem Rühren und Eis-Kochsalzkühlung gaben wir sodann so langsam eine genau stöchiometrische Menge einer ätherischen Metallorganyllösung zu, daß keine Gasentwicklung zu beobachten war. Wir ließen die Mischung kurze Zeit weiter-rühren, danach zogen wir rasch im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel ab. Die teils flüssigen, teils festflüssigen Produkte mußten im Tiefkühlschrank für die einzelnen Untersuchungen vorrätig gehalten werden. Eine Uebersicht über die präparativen Daten gibt die folgende Aufstellung (Tabelle 27).

Tab. 27: Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von N-Trialkylmetall(III)-komplexen mit Trialkylphosphinimininen

R ₃ PNH			R ₃ M·O(C ₂ H ₅) ₂				Lös. mittel	Produkt		
R	g	mMol	R	M	g	mMol	ml	Nr.	g	%
CH ₃	3,23	35,5	CH ₃	Al	5,18	35,5	60 Aeth.	VI	5,2	90
C ₂ H ₅	2,64	19,8	CH ₃	Al	2,90	19,8	60 Aeth.	VII	3,6	89
C ₂ H ₅	4,75	35,7	C ₂ H ₅	Al	4,07	35,7	80 Aeth.	VIII	8,0	91
C ₂ H ₅	2,09	15,7	CH ₃	Ga	2,94	15,7	60 Aeth.	IX	3,4	87
C ₂ H ₅	2,74	20,6	CH ₃	In	4,66	20,6	80 Benz.	X	6,0	100 ^{a)}

a) Noch benzolhaltig

E Analysenmethoden

Die qualitativen Nachweise wurden nach den üblichen Verfahren durchgeführt. (Siehe z.B. 94,95)

C-,H- und N-Analysen wurden nach dem mikroanalytischen Verfahren im Laboratorium der Universität Würzburg von Fr. B.Steinle und Frl. G.Weiß sowie von der Firma I.Beetz in Kronach/Ufr. angefertigt.

Zur Bestimmung von Jodid wurde die Methode nach Vollhard herangezogen.⁸⁰⁾

Phosphor wurde mikroanalytisch im Laboratorium der Firma I.Beetz in Kronach/Ufr. bestimmt.

Zur Bestimmung der Elemente Al,Ga,In,Zn und Cd kamen komplexometrische Verfahren zur Anwendung.⁵⁴⁾

Die Molekulargewichte wurden nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol unter Stickstoffatmosphäre gemessen.

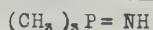
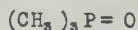
Die Infrarotspektren der Verbindungen wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 337 im Bereich von 4000-400 Wellenzahlen aufgenommen. Dieses Meßgerät erzielte eine Genauigkeit von $\pm 0,05 \mu$ bei einer Laufzeit von 30 Minuten. Flüssigkeiten wurden in kapillarer Schichtdicke zwischen die Scheiben gebracht. Festsubstanzen wurden vorher fein in Nujol aufgeschlämmt. In allen Fällen wurde eine Polystyrol-Eichbande mitregistriert.

Die Vermessung der ¹H-NMR-Spektren erfolgte in einem Gerät vom Typ Varian A60 (60 MHz) der Firma Varian Ass., Palo Alto, Kalifornien.

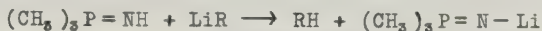
Die Substanzen wurden teils in Reinsubstanz, teils als ca. 20 %-ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol in standardisierten Proberöhrchen in das Magnetfeld eingebracht. Die Meßtemperatur betrug 35 ± 2 °C.

Die Lage der Maxima wurde gegen die Bezugssubstanz Tetramethylsilan als interner bzw. externer Standard bestimmt. Die Fehlergrenzen für die Werte der chemischen Verschiebungen und der Kopplungskonstanten liegen bei ± 1 Hz. Negative δ -Werte geben die Lage des Signals bei niedrigen Feldstärken - bezogen auf den Standard - an.

geschlossen werden konnte:



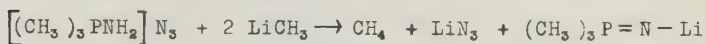
Die Umsetzung des Trimethylphosphinimins XV mit lithiumorganischen Verbindungen eröffnete einen Zugang zu Lithium-trimethylphosphinimid II:



(XV)

(II)

II, das auch aus dem Imoniumazid I und der doppelt-molaren Menge Lithiummethyl erhalten werden konnte,

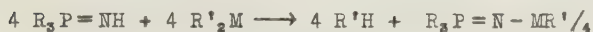


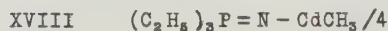
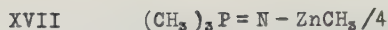
(I)

(II)

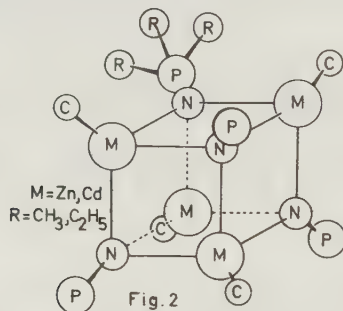
stellt ein funktionelles Derivat des Phosphinimins dar, dem große präparative Bedeutung zukommt. (Die Substanz entspricht damit dem Lithium-trimethylsilanolat in der Heterosiloxan-chemie: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$.) Dafür werden weiter unten Beispiele erwähnt.

Die Reaktion von Trimethylphosphinimin mit Zink- und Cadmiumalkylen führte unter Alkanabspaltung zu den Alkylmetall-trimethylphosphinimiden XVII und XIX. Diese Umsetzung war ohne Schwierigkeiten auch auf Triäthylphosphinimin übertragbar und lieferte dann die Produkte XVI und XVIII.



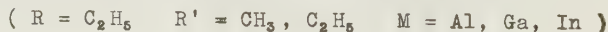


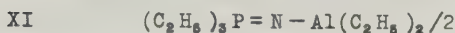
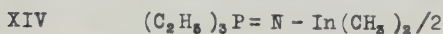
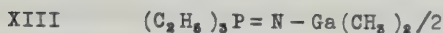
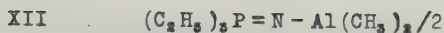
Für die Verbindungen XVI - XIX konnte aus physikalischen Daten und spektroskopischen Ergebnissen, sowie aus einer engen Analogiebeziehung zu den Organozink- und -cadmiumsilanolaten, auf eine tetramere Struktur vom Cubantyp geschlossen werden.



Diese Moleküle wären damit isostrukturell mit den genannten - isosteren - Heterosiloxanen.

Die Umsetzung von Trialkylphosphinimininen mit Aluminium-, Gallium- und Indiumtrialkylen verlief, wenn keine besonderen Vorkehrungen getroffen wurden, ebenfalls unter Alkanabspaltung. Endprodukte der Reaktionen waren dann in den hier untersuchten Beispielen die Dialkylmetall-trialkylphosphinimide XI - XIV:





Die Verbindungen XI - XIV erwiesen sich anhand ihrer physikalischen Daten als Dimere, denen eine (vermutlich planare) Vierringstruktur zukommt, wie sie vom folgenden Formelbild wiedergegeben wird:

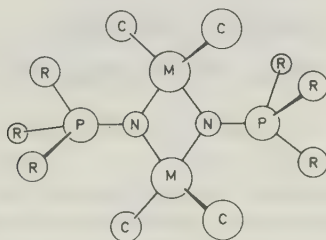
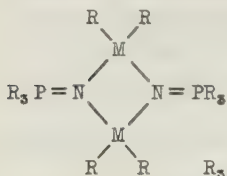
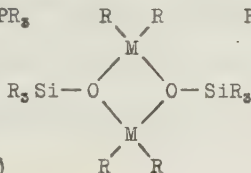


Fig.1
M = Al, Ga, In R = CH₃, C₂H₅

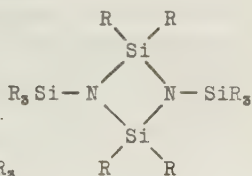
Da den zugehörigen isosteren Heterosiloxanen des Aluminiums, Galliums und Indiums ebenfalls eine derartige Struktur zukommt, erweist sich die Isosteriebeziehung auch hier wiederum als ein strukturbestimmendes Element. Zusammen mit den entsprechenden Cyclosilazanen kennen wir damit schon drei isostrukturelle isostere Systeme dieses Typs:



(R = Alkyl)



(M = Al, Ga, In)

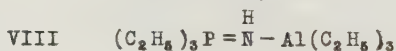
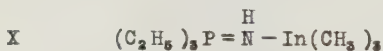
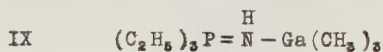
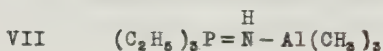
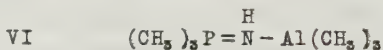


(M = Al, Ga, In)

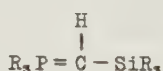
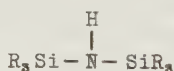
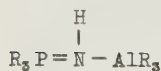
Bei besonders schonender Ausführung dieser Reaktionen ließen sich in allen Fällen die (1:1)-Komplexe der Reaktanten als Zwischenprodukte VII - X abfangen:



(R = CH₃ (VI), C₂H₅ R' = CH₃, C₂H₅ M = Al, Ga, In)

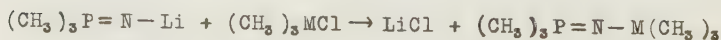


Diese Substanzen, die thermisch labil sind und leicht unter Alkanabspaltung zu R₃PNMR₂/2-Verbindungen zerfallen, sind wegen ihrer Isosteriebeziehung zu den Hexaalkyldisilazanen und den Silylphosphinalkylenen in die Betrachtungen mit einbezogen worden.



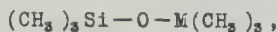
(R = Alkyl)

Organometall(IV)-substituierte Phosphinimine konnten über die Umsetzung von Organometallhalogeniden mit Lithium-triorganophosphinimiden erhalten werden:

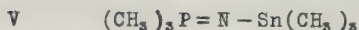
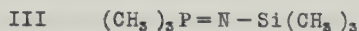


(II) (M = Si, Ge, Sn)

Die auf diese Weise (nur teilweise erstmals) synthetisierten Verbindungen III - V sind die gesuchten Isosteren zu den Heterosiloxanen des Typs

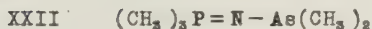
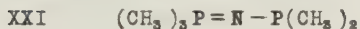
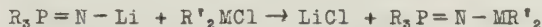


wo ebenfalls $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$.



Physikalische Eigenschaften und spektroskopische Daten zeigen auch hier einige der erwarteten Parallelen.

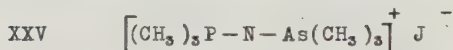
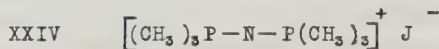
Aus Organophosphor- bzw. Organoarsenhalogeniden und Lithium-trialkylphosphinimiden waren schließlich auch einige Organometalloid-phosphinimide XXI - XXIII leicht zugänglich:



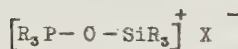
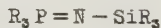
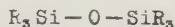
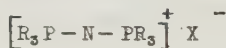
Hierzu existieren ebenfalls isostere Heterosiloxanverbindungen mit vergleichbaren Eigenschaften.

XXI und XXII konnten mittels Methyljodid zu den

Verbindungen XXIV und XXV quaterniert werden:



Die in diesen ionisch aufgebauten Substanzen enthaltenen Kationen weisen interessanterweise noch mal eine wichtige Isosteriebeziehung auf. Diese Beziehung gilt den Disiloxanen ebenso wie den oben erwähnten Silylphosphinimiden und den Kationen der erst kürzlich beschriebenen Silylphosphoxoniumhalogenide:



Für alle diese Systeme gelten vermutlich analoge Struktur- und Bindungsprinzipien.

G

Literaturverzeichnis

1. Zusammenfassende Uebersicht: H. Schmidbaur:
Angew.Chem. 77, 206 (1965) Internat.Edit. 4, 201 (1965)
2. H. Staudinger u. J. Meyer:
Helv.chim.acta 2, 635 (1919)
3. A.W. Johnson:
A Series of Monographs Vol. 7 "Ylid Chem." (1965)
4. L. Horner:
Fortschr.d.chem.Forschung 7, 1 (1966)
5. R.A. Shaw, B.W. Fritzsummons u. B.C. Smith:
Chem.Rev. 62, 247 (1962)
6. R. Appel u. A. Hauss:
Angew.Chem. 71, 626 (1959)
7. R. Appel, W. Büchner u. E. Guth:
Lieb. Ann. 618, 53 (1958)
8. H.H. Sisler:
Vorgetr. auf dem XVII Internat. Kongress für
Reine und Angew. Chemie München Sept. 1959
9. H.H. Sisler, H.S. Ahuja u. N.L. Smith:
J.Org.Chem. 26, 1819 (1961)
10. B. Grushkin:
Chem. Abstr. 60, 1055 (1964)
11. H. Staudinger u. E. Hauser:
Helv.chim.acta 4, 869 (1921)
12. R. Appel u. A. Hauss:
Ber. 93, 405 (1960)
13. J.E. Leffler, U. Honsberg, Y. Tsung u. J. Forsblad:
J.Org.Chem. 26, 4810 (1961)
14. J.E. Franz u. C. Osuch:
Tetrahedron Letters 841 (1963)
15. L. Horner u. A. Gross:
Lieb. Ann. 591, 117 (1955)
16. J.S. Thayer u. R. West:
Inorg.Chem. 3, 406 (1964)

17. E.Bergmann u. H.A.Wolff:
Ber. 63, 1876 (1930)
18. R.C.Cookson u. A.N.Hughes:
J.Chem.Soc. 6061 (1963) (London)
19. L.Birkofer u. S.M.Kim:
Ber. 97, 2100 (1964)
20. G.Jonas:
Diplomarbeit Marburg/L 1966
21. H.Schmidbaur u. W.Wolfsberger:
Angew.Chem. 78, 306 (1966)
22. W.T.Rave u. H.R.Hays:
J.Org.Chem. 31, 2894 (1966)
23. R.Appel, G.Köhnlein u. R.Schöllhorn:
Ber. 98, 1355 (1965)
24. G.Wittig u. U.Schöllkopf:
Ber. 87, 1318 (1954)
25. N.Wiberg, F.Raschig u. R.Sustmann:
Angew.Chem. 74, 388 (1962)
26. R.M.Washburn u. R.A.Baldwin:
Chem.Abstr. 60, 5554 (1964)
27. J.Lorberth:
Persönl. Mitteilung Marburg/L 1967
28. R.West u. J.S.Thayer:
J.Am.Chem.Soc. 84, 1763 (1962)
29. E.A.V.Ebsworth u. M.J.Mays:
J.Chem.Soc. 3450 (1964) (London)
30. W.T.Reichle:
Inorg.Chem. 3, 402 (1964)
31. W.Wolfsberger:
Dissertation Univ. Würzburg 1967/68
32. K.L.Paciorek u. R.H.Kratzer:
J.Org.Chem. 31, 2426 (1966)
33. H.Schmidbaur u. G.Jonas:
Ber. 100, 1120 (1967)
34. H.Nöth, L.Meinel u. H.Madersteig:
Angew.Chem. 77, 734 (1965)

35. L.Maier:
Chem.Abstr. 13318 (1965)
36. H.Schmidbaur, W.Wolfsberger u. H.Kröner:
Ber. 100, 1023 (1967)
37. H.Schmidbaur, H.Hussek u. F.Schindler:
Ber. 97, 255 (1964)
38. R.Appel u. E.Voigt:
Ber. 95, 2225 (1962)
39. H.Zimmer u. G.Singh:
J.Org.Chem. 29, 3412 (1964)
40. H.Schmidbaur, G.Kuhr u. U.Krüger:
Angew.Chem. 77, 866 (1965)
41. R.Appel u. A.Hauss:
Z.anorg.allg.Chem. 311, 290 (1961)
42. R.Appel u. G.Büchler:
Z.anorg.allg.Chem. 320, 3 (1963)
Z.Naturforschg. 17b, 422 (1962)
43. H.H.Sisler u. C.Stratton:
Inorg.Chem. 5, 2003 (1966)
44. E.Fluck:
Z.Naturforschg. 18b, 664 (1963)
45. M.Becke-Goehring u. W.Leber:
Z.anorg.allg.Chem. 325, 287 (1963)
46. A.Schmidpeter u. K.Düll:
Ber. 100, 1116 (1967)
47. Brauer:
Handb. d. präp. anorg. Chem. Bd. I 426 (1962)
48. H.Schmidbaur u. H.Hussek:
J.Organometal.Chem. 1, 235 (1964)
49. Ein Uebersichtsartikel: M.Schmidt:
Pure and Applied Chem. 13, 15 (1966)
50. N.F.Orlov:
Dokl.Akad.nauk SSSR 114, 1033 (1957)
51. A.H.Cowley, F.S.Fairbrother u. N.Scott:
J.Chem.Soc. 717 (1959)(London)

52. H.Jenkner:
Z.Naturforschg. 14b, 133 (1959)
53. H.Schmidbaur u. W.Wolfsberger:
Ber. 100, 1000 (1967)
54. G.Schwarzenbach u. H.Flaschka:
Die komplexometrische Titration (1965)
55. O.T.Beachley u. G.E.Coates:
J.Chem.Soc. 3241 (1965) (London)
56. K.Mach u. B.Matyska:
Coll.Czech.Chem.Comm. 30, 2841 (1965)
57. I.B.Hendrickson, M.L.Maddox, J.J.Sims u. H.D.Kaes:z:
Tetrahedron 20, 449 (1964)
58. F.Schindler, H.Schmidbaur u. G.Jonas:
Ber. 98, 3345 (1965)
59. J.Schumann u. H.Blass:
Persönl. Mitteilung Würzburg 1967
60. H.Schmidbaur u. W.Trönich:
Ber. 100, 1032 (1967)
61. F.Schindler: unveröffentlicht
62. H.Schmidbaur:
Angew.Chem. 77, 169 (1965)
63. E.G.Hoffmann u. W.Tornau:
Angew.Chem. 73, 578 (1961)
64. G.E.Coates u. R.G.Hayter:
J.Chem.Soc. 2519 (1953) (London) (a)
G.E.Coates:
Organometallic Compounds Methuen (1960) (London) (b)
65. P.J.Wheatley:
J.Chem.Soc. 2562 (1963) (London)
66. M.Bonamico, G.Dessy u. G.Ercolani:
Chem.Comm. 24 (1966)
67. H.Schmidbaur u. F.Schindler:
Ber. 99, 2178 (1966)
68. F.Schindler:
Dissertation Univ. Marburg/L 1964

69. W.Tronich:
Dissertation Univ. Würzburg 1967/68
70. F.Schindler, H.Schmidbaur u. U.Krüger:
Angew.Chem. 77, 865 (1965)
71. E.Hellner u. G.Dittmar: Marburg/L 1966
72. G.E.Coates u. D.Ridley:
J.Chem.Soc. 1870 (1965) (London)
73. R.M.Washburn u. R.A.Baldwin:
Chem.Abstr. 63, 9992 (1965)
74. N.J.Shvetsov, J.V.Lebedewa u. J.M.Filatowa:
Zh.Neorgan.Khim. 10(4), 993 (1965)
Chem.Abstr. 63, 1812 (1965)
75. M.A.A.Beg u. M.C.Clark:
Canad.J.Chem. 40, 393 (1962)
76. R.A.Chittenden u. L.C.Thomas:
Spectrochim.Acta 22, 1449 (1966)
77. H.Schmidbaur u. M.Schmidt:
Angew.Chem. 73, 655 (1961)
78. H.Schmidbaur, H.S.Arnold u. E.Beinhofer:
Ber. 97, 449 (1964)
79. B.L.Chamberland u. A.G.Mc Diarmid:
J.Am.Chem.Soc. 82, 4542 (1960) 83, 549 (1961)
80. G.O.Müller:
Prakt. d. Quant. Analyse 334 (1966) Leipzig
81. L.Maier:
Helv.chim.acta 49, 2458 (1966)
82. D.J.Peterson u. T.J.Logan:
J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 53 (1966)
83. G.Märkl: unveröffentlicht Würzburg 1967
84. E.J.Rosenbaum u. C.R.Sandberg:
J.Am.Chem.Soc. 62, 1622 (1940)
85. Houben-Weyl:
Meth. d. org. Chemie Bd.XII/1, 33 (1963)
Beilst. Bd. IV, 580
86. H.Hibbert:
Ber. 39, 161 (1906)

87. Brauer:
Handbuch d. präp. anorg. Chem. Bd. I, 762 (1962)
88. H.Schmidbaur: Persönl. Mitteilung
89. H.Hussek:
Dissertation Univ. Marburg/L 1963
90. E.Krause u. A.v Grosse:
Die Chemie der metallorg. Verb. 472 (1937)
91. Ein Uebersichtsartikel: J.S.Thayer:
Organometal.Chem.Rev. 1, 157 (1966)
92. L.H.Sommer, E.W.Pietrusza u. F.C.Whitmore:
J.Am.Chem.Soc. 68, 2282 (1966)
93. R.Appel, H.Heinen u. R.Schöllhorn:
Ber. 99, 3118 (1966)
94. C.Mahr:
Anorg. Grundpraktikum (1961) Weinheim
95. H.Musso u. S.Hünig:
Nachw. funkt. Gruppen in d. org. Analyse
(1962) Marburg/L

Lebenslauf

Geburtsdatum: 14. Januar 1938 in Flensburg
Vater: Willi Jonas geb. 21. April 1901
Beruf: Obersteuerinspektor a.D.
Mutter: Margarethe Jonas geb. Lezim
geb. 18. Juli 1901
Schulbesuch: Von Ostern 1946 bis Ostern 1951
Waldschule Flensburg
Von Ostern 1951 bis Ostern 1958
"Altes Gymnasium" Flensburg
Reifeprüfung: Ostern 1958 in Flensburg
Studium: SS 1958 bis WS 1959/60
Universität Hamburg
Fächer: Mathematik Physik (höheres Lehramt)
WS 1959/60 Universität Marburg/L
Fach: Chemie
Vordiplom: Oktober 1962
Hauptdiplom=
prüfung: Mai 1965
Diplomarbeit: Juni 1965 bis Februar 1966 in den
Instituten für Anorganische Chemie der
Universitäten Marburg/L und Würzburg
Thema: Organometall-substituierte Derivate
des Triäthyl- und des Triphenylphosphin=
imins
Dissertation: Seit Februar 1966 in Würzburg
Thema: Metallorganische Derivate von
Trialkylphosphiniminen

BAMBERGER FOTODRUCK · RUDOLF RODENBUSCH
8600 BAMBERG - Markusplatz 22 · Telefon: 0951/26794